This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band XV.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1854.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band XCI.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1854.

Chemistry Lib.

QD 1
J9
v. 91-92
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des XCI. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber das Rückenmark und die Nerven; von Freiherrn von Bibra	1
Ueber die Superjodide der äusathmengesetzten Ammoniummolecüle; von Weltzien	33
Verhalten des Jods und Chlors gegen salpetersaures Silberoxyd; von Demselben	43
Ueber krystallisirtes mangansaures Kali; von Constantin Zwenger	46
Untersuchungen über die wolframsauren Salze; von Dr. W. Lotz	49
Ueber die Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure; von Adolph Strecker	76
Künstliche Bildung von Taurin; von Demselben	97
Vermischte chemische Mittheilungen; von L. Chiozza	102
Ueber einige wasserfreie Säuren; von H. Malerba	102
Ueber Amidverbindungen der Pyroweinsäure; von A. Biffi	105
Untersuchungen über Mehl und Kleie; von A. Frapoli	107
Ueber die Producte der Destillation des fettsauren Kalks; von C. Calvi	110
Ueber die Zersetzung des Santonins durch Kali; von C. Bénfi	112

M644309

Seite

Chemische Notizen; von P. Bolley 113

1) Ueber die Salzsäure als Reagens auf den Bleigehalt englischer Schwefelsäure 113

2) Ammoniaksalze als Lösungsmittel für gewisse schwerlösliche Bleisalze zu analytischen Zwecken 115

3) Steinfilter 116

Nachschrift zu der Untersuchung des Saponins und Senegins; von Demselben 117

Ueber das Vorkommen von Propylamin in den Blüthen von Crataegus oxyacantha; von Dr. Wilh. Wicke 121

Ueber die Bildungs- und Bereitungsweise des Aethylamins; von Dr. A. Göfsmann 122

Beobachtung über das Chloroform 125

Bereitungsweise des ölbildenden Gases 127

Beobachtung über das Wasserstoffsuperoxyd 127

Zweites Heft.

Beitrag zur Kenntnifs des Lemons; von Dr. A. Göfsmann . . . 129

Ueber die Zusammensetzung der Stearinsäure; von L. Pebal . . 138

Untersuchungen über die Constitution des Chinins; von Adolph Strecker 155

Beiträge zur Frage: „über den Isomorphismus homologer Verbindungen"; von Dr. Titus von Alth 170

Untersuchung des Fettes des Kopfes des Pottwals (Physeter macrocephalus Shaw); von P. Gotthard Hofstädter 177

Ueber Benzaminsäure; von Dr. B. W. Gerland 185

Ueber Wasser-, Aether- und Säure-Theorie; von Ch. Gerhardt 198

Ueber Kolbe's chemische Formeln; von A. Williamson . . . 201

Analysen von Mineralien des Grofsherzogthums Baden; mitgetheilt von Prof. Walchner 229

1) Analyse des Brevicit (Mesol); von E. Tobler 229

2) Augit 230

3) Analyse des Kupferwismuths; von R. Sabeneck . . . 232

Seite

Ueber das Verhalten des Basaltes unter Einwirkung des Wassers und der atmosphärischen Luft; von August Bensch . . . 234

Ueber das Bleisesquioxyd; von S. Hausmann 235

Einfache und genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers; von E. de Haen 237

Directe volumetrische Bestimmung des Ferridcyans in seinen Verbindungen; von Ernst Lenssen 240

Ueber das Phosphoroxychlorid; von Dr. W. Casselmann . . . 241

Eine neue Fleischbrühe für Kranke; von Justus Liebig . . . 244

Ein Mittel zur Verbesserung und Entsäuerung des Roggenbrodes (Hausbrod, Commisbrod); von Demselben 246

Analyse der Meteoreisen von Toluca und vom Cap der guten Hoffnung; von Dr. E. Uricoechea aus Bogotá 249

Ueber einige Verbindungen der Eisenblausäure mit Aethyl; von H. L. Buff in London 253

Ueber das sogenannte Fraxinin; von J. Stenhouse 255

Drittes Heft.

Zur Theorie der Constitution organischer Verbindungen; von Heinrich Will 257

Ueber die Isomorphie der Vitriole; von Weltzien 293

Notiz über die Zusammensetzung einiger Gneise; von Franz Schönfeld und H. E. Roscoe 302

Ueber die Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure; von John Stenhouse 307

Beitrag zur Kenntniß der Amyläthersäuren einiger mehrbasischen organischen Säuren; von E. Breunlin von Weißenau . . . 314

Ueber künstliches und mineralisches Paraffin; von P. Gotthard Hofstädter 326

Ueber ein eigenthümliches Verhalten albuminöser Flüssigkeiten bei Zusatz von Salzen; von Rud. Virchow 334

Ueber einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper; von Adolph Strecker 349

Seite
Ueber einige neue Verbindungen der Milchsäure; von Demselben 353
Ueber ein neues Harnstoffsalz; von O. Beckmann 367
Ueber das Fett der Myristica Otoba und einen darin enthaltenen neuen Körper; von E. Uricoechea 369
Ueber Verbindungen der arsenigen Säure mit Jodkalium; von Ed. Harms 371
Ueber ein neues Vorkommen der spirigen Säure; von Dr. Wilh. Wicke 374
Ueber pyrophosphorsaures und phosphorsaures Aethyloxyd . . . 375

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCI. Bandes erstes Heft.

Ueber das Rückenmark und die Nerven;

von Freiherrn *von Bibra.*

In dem Folgenden werde ich einige Untersuchungen mittheilen, welche ich mit dem Rückenmarke und den Nerven angestellt habe. Diese kleine Arbeit schliefst sich eigentlich einer gröfseren „über das Gehirn“ an, welche so eben in einem eigenen Schriftchen*) erschienen ist, und ferner einer Abhandlung in diesen Annalen, welche ebenfalls diesen Gegenstand behandelt.

Ich glaube bei den Untersuchungen über das Gehirn nachgewiesen zu haben, dafs das Fett eine wichtige Rolle in demselben spielt, und ohne Zweifel als ein unumgänglich nöthiger Bestandtheil der Gehirnsubstanz betrachtet werden mufs, wenn man von dem Standpunkte seiner Thätigkeit ausgeht.

Daher habe ich vorzugsweise auf den Gehalt des Gehirns an Wasser, Fett und festen albuminösen Substanzen in jener Arbeit Rücksicht genommen und es kann als ein Ergebnifs desselben angenommen werden, dafs

*) Vergleichende Untersuchungen über das Gehirn des Menschen und der Wirbelthiere. Mannheim, Bassermann u. Mathy, 1854.

a. der Fettgehalt der Gehirne bei höher stehenden Thieren ein relativ gröfserer ist, als jener bei niederen Thierklassen, und dafs
b. sich eben so die Masse des Gehirns im Verhältnifs zum Körpergewicht des Individuums in absteigender Reihe vermindert.

Tritt in diesem letzten Falle bei manchen Thieren eine Ausnahme ein, ist nämlich das Gehirn eines nieder stehenden Thiers gröfser, als das der unbedingt über ihm stehenden Individuen, ergiebt sich z. B. für 100 Körpergewicht bei einem Vogel 4 pC. Gehirn, während bei Säugethieren 1,5 oder 1 pC. gefunden wurde, so hat in solchen Fällen das an Masse überwiegende Gehirn des Vogels einen desto geringeren Fettgehalt.

Auf der andern Seite hat sich ergeben, dafs die Gehirne, welche ein verhältnifsmäfsig sehr geringes Gewicht gegen die Masse des übrigen Körpers zeigen, meistens einen bedeutenderen Fettgehalt haben, als andere gröfsere Gehirne. Es wird also gewissermafsen die Gröfse oder Kleinheit des Gehirns durch den Fettgehalt compensirt.

Aus diesen und ähnlichen Erscheinungen, z. B. aus den Resultaten von Inanitionsversuchen, habe ich den obigen Schlufs gezogen : dafs die Gesammtmasse der im Gehirne enthaltenen Fette ein integrirender Bestandtheil desselben ist und eine sehr wichtige Rolle spielt in Betreff der Functionen, welche das Gehirn ausübt.

Um zu sehen, wie sich in diesem Sinne das Rückenmark und die Nerven verhalten, habe ich die nachfolgenden Versuche angestellt, welche indessen nicht so weit ausgedehnt werden konnten, als jene Arbeit über das Gehirn; denn während ich dort das Gehirn des Menschen, der Säugethiere, der Vögel, der Amphibien und Fische der Untersuchung unterwarf, konnte ich hier nur einige menschliche Individuen, und eben so nur wenige Repräsentanten von Säugethieren

und Vögeln in Arbeit nehmen, da theils das Material schwierig zu beschaffen war, theils aber auch dessen geringe Quantität bei kleineren Thieren hindernd auftrat.

Natürlich sind auch die Versuche über den Wasserextract, den Aschen- und Phosphorgehalt des Rückenmarks und der Nerven, nur spärlich ausgefallen. Indessen reichen sie, wie ich hoffe, immerhin aus für den Zweck der Arbeit, welche blofs eine Vergleichung mit der Gehirnsubstanz liefern sollte. Ich will jetzt zu den Untersuchungen selbst übergehen.

Das Rückenmark.

Die Art und Weise, wie der Fett- und Wassergehalt des Rückenmarks bestimmt wurde, war dieselbe, wie bei dem Gehirne, und ich habe dieselbe bereits in diesen Annalen angegeben *). Beim Rückenmarke des Menschen und der gröfseren Säugethiere wurde dasselbe von der Medulla oblongata an abwärts bis zur Cauda equina in drei Partieen getheilt, und so der Nackentheil, der Rückentheil und der unterste, oberhalb der Cauda equina, für sich untersucht; bei kleineren Thieren wurde das ganze Rückenmark genommen. Bei allen Untersuchungen wurden die umschliefsenden Häute entfernt und nur das eigentliche Mark in Behandlung genommen.

Menschliches Rückenmark.

Mann von 44 Jahren (Typhus).

	Nackentheil	Rückentheil	Unterer Theil
Fett	24,02	25,33	25,98
Wasser	66,61	66,14	65,77
Feste Theile	9,37	8,53	8,25.

*) Diese Annalen LXXXV, 202.

Frau von 40 Jahren (Phthisis pulmonum).

	Nackentheil	Rückentheil	Unterer Theil
Fett	25,78	25,36	26,25
Wasser	65,45	65,84	66,22
Feste Theile	8,77	8,80	7,53.

Rückenmark der Säugethiere.

I. Hauskatze.

	Oberer Theil	Mittlerer Theil	Unterer Theil
Fett	21,45	22,04	23,14
Wasser	69,80	70,90	70,00
Feste Theile	8,75	7,06	6,86.

II.

Fett	22,30	22,71	23,08
Wasser	69,68	70,09	69,74
Feste Theile	8,02	7,20	7,18.

I. Hund (grofser Fleischerhund).

Fett	24,89	25,30	24,36
Wasser	67,34	68,45	68,14
Feste Theile	7,77	6,25	7,50.

II. (Hühnerhund).

Fett	23,45	23,72	24,26
Wasser	69,32	67,83	69,52
Feste Theile	7,23	8,45	6,22.

Fuchs.

Fett	22,37	21,63	23,25
Wasser	69,42	69,67	69,40
Feste Theile	8,21	8,70	7,35.

Pferd (24 Jahre alt, sehr abgemagert).

Fett	27,31	26,29	21,40
Wasser	66,18	67,80	70,88
Feste Theile	6,51	5,91	7,72.

I. Schwein.

	Oberer Theil	Mittlerer Theil	Unterer Theil
Fett	27,40	25,37	22,90
Wasser	66,10	67,73	69,46
Feste Theile	6,50	6,90	7,64.

II.

Fett	21,80	22,73	26,54
Wasser	67,90	67,76	65,52
Feste Theile	10,30	9,51	7,94.

Reh.

Fett	27,15	20,35	18,70
Wasser	73,63	71,30	71,57
Feste Theile	9,22	8,35	9,73.

I. Schaf.

Fett	22,00	22,47	20,00
Wasser	69,29	70,96	73,30
Feste Theile	8,71	6,57	6,70.

II.

Fett	21,32	20,35	19,66
Wasser	69,80	70,88	70,97
Feste Theile	8,88	8,85	9,37.

I. Ochse.

Fett	25,60	27,35	21,52
Wasser	65,76	65,20	69,12
Feste Theile	8,64	7,45	9,36.

II.

Fett	25,37	27,14	26,53
Wasser	65,48	63,61	63,80
Feste Theile	9,15	9,25	9,67.

Feldhase.

Fett	23,07	23,22	21,37
Wasser	70,00	67,06	68,69
Feste Theile	6,93	9,72	9,94.

Kaninchen.

	Oberer Theil	Mittlerer Theil	Unterer Theil
Fett	22,02	22,29	19,15
Wasser	72,72	71,51	71,83
Feste Theile	5,26	6,20	9,02.

Hausratte.

	Ganzes Rückenmark
Fett	18,03
Wasser	73,25
Feste Theile	8,72.

Ich habe endlich das Rückenmark eines menschlichen Fötus von 4 Monaten und das eines eintägigen Hundes untersucht und in beiden gefunden :

	Menschlicher Fötus	Hund
Fett	2,50	3,21
Wasser	90,90	89,94
Feste Theile	6,60	6,85.

Stellt man den Gesammtgehalt an Fett in den verschiedenen untersuchten Rückenmarken mit dem der betreffenden Gehirne zusammen, so ergiebt sich für den Menschen und die Säugethiere folgende Reihe :

	Gehirn	Rückenmark
Mensch	14,44 pC.	25,45 pC.
Hauskatze	13,10 „	22,46 „
Hund	15,07 „	24,33 „
Fuchs	12,87 „	22,41 „
Pferd	16,42 „	25,00 „
Schwein	15,50 „	24,45 „
Reh	10,95 „	18,72 „
Schaf	14,09 „	20,96 „
Ochse	16,50 „	25,60 „
Feldhase	10,81 „	22,55 „
Kaninchen	8,85 „	21,15 „
Hausratte	9,71 „	18,03 „

Auf den ersten Blick fällt hier der bedeutend gröfsere Fettgehalt des Rückenmarks, gegen jenen des Gehirns in die Augen, und es würde derselbe noch augenfälliger seyn, wenn bei den Untersuchungen des Gehirns nicht die Medulla oblongata mit in Rechnung gezogen worden wäre, welche stets einen gröfseren Fettgehalt, als alle übrigen Theile des Gehirns ergab, und eigentlich als zum Rückenmark gehörig betrachtet werden kann.

Der scheinbare Widerspruch gegen den oben aufgestellten Satz, dafs sich der Fettgehalt des Gehirns in absteigender Reihe der Thierklassen vermindert, wird dadurch gehoben, dafs eben zu den angeführten Untersuchungen Thiere genommen werden müssen, deren im Verhältnifs zum Körpergewicht sehr kleines Gehirn eine abnorme Menge Fett enthält. So z. B. das Pferd, der Ochse, das Schwein.

Indessen haben die Individuen, deren Gehirn entschieden weniger Fett ergab, auch einen geringeren Fettgehalt des Rückenmarks gezeigt.

Eben so zeigt der geringe Fettgehalt des Rückenmarks beim Fötus und Neugeborenen ein gleiches Verhältnifs mit dem Gehirn, indem auch dort nur sehr wenig Fett gefunden wurde.

Ziemlich gleiche Resultate hat das Rückenmark der Vögel ergeben.

Rückenmark der Vögel.

I. Wilde Ente.

	Obere Hälfte	Untere Hälfte
Fett	21,47	20,21
Wasser	66,43	69,14
Feste Theile	12,10	10,65.

II.

Fett	23,00	18,05
Wasser	69,00	72,91
Feste Theile	9,00	9,04.

Grauer Reiher.

	Obere Hälfte	Untere Hälfte
Fett	16,92	16,31
Wasser	74,01	74,31
Feste Theile	9,07	9,38.

Bei den folgenden Individuen wurde das ganze Rückenmark ungetheilt angewendet.

	Feldhuhn	Haustaube
Fett	21,72	15,33
Wasser	69,60	73,24
Feste Theile	8,68	11,43.
	Sperber	**Krähe**
Fett	14,94	20,00
Wasser	74,16	64,61
Feste Theile	10,90	15,39.
	Elster	**Dohle**
Fett	14,30	13,77
Wasser	70,27	73,37
Feste Theile	15,43	12,86.
	Grünspecht	**Buntspecht**
Fett	12,35	16,66
Wasser	72,64	73,33
Feste Theile	15,01	10,01.

Eine Zusammenstellung des Fettgehaltes des Gehirns dieser Vögel und jenes des Rückenmarkes ergiebt :

	Gehirn	Rückenmark
Ente	6,45 pC.	20,68 pC.
Reiher	6,70 „	16,61 „
Feldhuhn	9,72 „	21,72 „
Haustaube	6,15 „	15,33 „
Sperber	7,68 „	14,94 „
Krähe	6,66 „	20,00 „
Elster	7,67 „	14,30 „
Dohle	5,73 „	13,77 „
Grünspecht	6,33 „	12,35 „
Buntspecht	5,97 „	16,66 „

Das Gehirn der Vögel enthält fast durchgängig weniger Fett, als jenes der Säugethiere, und im Allgemeinen hat sich diese Abnahme auch beim Rückenmark ergeben; ein regelmäfsiges Verhältnifs indessen zwischen dem Fettgehalte des Gehirns und des Rückenmarks konnte nicht ermittelt werden. Vielleicht sind hier wieder die Gröfsenverhältnisse im Spiele, so dafs ein gröfseres oder geringeres Volumen des Rückenmarks einen entsprechenden Minder- oder Mehrgehalt von Fett bedingt. Aber ich habe in dieser Beziehung keine Wägungen anstellen können, wie ich es mit einer ziemlichen Anzahl von Thieren in Betreff des Gehirns gethan habe.

In Betreff der chemischen Eigenschaften des Rückenmarkfettes mufs ich auf meine bereits erwähnten Arbeiten über das Gehirn hindeuten. Es sind die Fette des Rückenmarkes ganz dieselben, wie die im Gehirne enthaltenen. Sie bestehen aus Cerebrinsäure, aus Cholesterin und einer Reihe von fetten Säuren mit sehr verschiedenen Schmelzpuncten und verschiedenen Eigenschaften.

Eben so, wie bei dem Gehirne, habe ich auch beim Rückenmarke, wenn ich getheilte Mengen eines und desselben Rückenmarkes anwendete, in zwei Versuchen ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten. Meist aber war diefs nicht der Fall, wenn ein zweites oder drittes Individuum derselben Species untersucht wurde.

Ich habe zur Trennung dieser fetten Säuren die Methode der fractionirten Fällung angewendet, welche allerdings Verschiedenes zu wünschen übrig läfst, durch welche indessen, wie ich glaube, doch entwickelt werden konnte, dafs eine gewisse Anzahl von fetten Säuren jedenfalls in der untersuchten Substanz anwesend waren. Freilich liefs sich mit derselben Sicherheit nicht angeben, ob ihre Zahl nicht noch eine gröfsere, da meist das Material zuletzt zu gering wurde,

um mit Zuverlässigkeit weitere Trennungen vornehmen zu können.

Alle diese Fette des Rückenmarkes, mit Einschlufs der Cerebrinsäure und des Cholesterins, halten sich gegenseitig in Lösung, und diefs erschwert unendlich ihre vollständige Trennung. Läfst man die durch kochenden Aether anfänglich erhaltene Totalmenge der Fette erkalten, und beobachtet sie unter dem Mikroscope, so tritt weder die Cerebrinsäure, noch das Cholesterin mit den bekannten Krystallisationserscheinungen auf, sondern man findet anfänglich gelblich gefärbte Kugeln, später aber erstarrt alles zu einer vollständig amorphen Masse.

Die Cerebrinsäure, welche in reinem Zustande kaum löslich in kaltem Aether ist, wird bei Anwesenheit der übrigen Rückenmark- oder Gehirnfette reichlich von demselben aufgenommen, und nur durch oft wiederholtes Auflösen verliert sie diese Eigenschaft, indem die noch leichter löslichen übrigen Fette allmälig entfernt werden.

Eine ähnliche Mengung oder wahrscheinlicher Verbindung der verschiedenen Fette findet ohne Zweifel auch im lebenden Organismus statt, und bedingt dort einen grofsen Theil der Functionen des Gehirns, durch gegenseitigen Wechsel und Umsetzen der Bestandtheile.

Es erhellt von selbst aus dem so eben Gesagten, dafs eine genaue quantitative Scheidung dieser verschiedenen Fette eine höchst schwierige seyn mufs.

Diese Resultate, welche ich erhalten habe, und von welchen ich einige hier mittheile, sind defshalb stets als nur annähernd zu betrachten und können auf keine strenge Genauigkeit Anspruch machen.

Ich fand für das Rückenmarkfett bei einer Frau von 40 Jahren :

Cerebrinsäure	30,6
Cholesterin	32,8
Gemenge von fetten Säuren	37,6.

Das Rückenmarkfett eines Mannes von 36 Jahren hingegen enthielt :

Cerebrinsäure	23,7
Cholesterin	54,2
Gemenge von fetten Säuren	22,1.

Die bedeutenden Differenzen, welche sowohl in diesen beiden Fällen beim menschlichen Rückenmarkfette, als wie in den folgenden bei Thieren vorkommen, können nicht wohl auf Rechnung von Beobachtungsfehlern gesetzt werden, welche doch kaum mehr als einige Procente betragen dürften, sondern es will scheinen, als wechsele selbst bei ein und derselben Species das gegenseitige quantitative Verhältnifs der verschiedenen Fette in ziemlich bedeutendem Mafsstabe.

Rückenmarkfett des Ochsen.

	I.	II.	
Cerebrinsäure	22,53	18,91	25,70
Cholesterin	63,30	66,40	55,01
Gemenge von fetten Säuren	14,17	14,69	19,29.

Rückenmarkfett des Schweins.

Cerebrinsäure	18,18
Cholesterin	65,70
Gemenge von fetten Säuren	16,12.

Rückenmarkfett des Hundes.

	I.	II.
Cerebrinsäure	24,00	20,03
Cholesterin	60,26	52,97
Gemenge von fetten Säuren	15,74	27,00.

Rückenmarkfett I. der wilden Ente, II. des Reihers.

	I.	II.
Cerebrinsäure	23,54	18,44
Cholesterin	55,99	61,35
Gemenge von fetten Säuren	20,27	20,21.

Der einzige Unterschied zwischen dem quantitativen Verhältnisse des Gehirn- und des Rückenmarkfettes, welcher sich unzweifelhaft ergiebt, ist der, dafs letzteres mehr Cholesterin, als das erstere enthält. Ob sich, wie es bei dem Gehirnfette der Fall zu seyn scheint, bei Thieren niederer Ordnung weniger Cerebrinsäure, als bei höher stehenden findet, konnte bei der gegenwärtigen Reihe von Untersuchungen nicht ermittelt werden.

Ich habe dem *Phosphorgehalte* des Gehirns besondere Aufmerksamkeit zugewendet, weil man von verschiedenen Seiten her demselben einen ganz speciellen Einflufs auf die Thätigkeit dieses Organes zugeschrieben hat. Ich bin indessen durch eine Reihe von Untersuchungen zu der Ueberzeugung gelangt, dafs der Phosphor, welcher im Gehirne gefunden wird, zwar unbedingt ein integrirender Bestandtheile mehrerer Fette desselben ist, und mithin ohne Zweifel auch unumgänglich nöthig ist für die Zusammensetzung des Gehirns überhaupt; dafs aber eine gröfsere oder geringere Menge dieses Körpers keineswegs mehr oder weniger Intelligenz bedingt, Blödsinn oder Tobsucht bezeichnet, oder dafs sich bei höher stehenden Thieren eine gröfsere Menge derselben nachweisen liefse, als bei niederen Klassen.

Die Phosphormenge, welche im Gehirnfette gefunden wird, wechselt bei den verschiedenen Thierklassen, ohne irgendwie im Verhältnisse zu stehen mit der höheren oder niederen Stufe, auf welcher das Thier steht.

Ich mufs in diesem Bezuge auf meine gröfsere Arbeit über das Gehirn hindeuten, führe aber hier des Vergleichs halber einige Beispiele an.

In 100,00 Theilen Gehirnfett des Menschen wurde bei verschiedenen Individuen gefunden: 1,68 pC., 2,53 pC., 1,72 pC., 1,93 pC. 1,89 pC.

Beim Hunde	1,74 pC.
Beim Pferde	2,11 „
Beim Ochsen	2,06 „
Bei der Gemse	3,40 „
Bei der Gans	2,17 „
Beim Haushuhn	1,78 „
Beim Krammetsvogel	1,54 „

Im Rückenmarkfette fand ich:

beim Menschen	1,32 pC., 1,21 pC.
beim Pferde	1,78 pC.
beim Ochsen	1,25 pC., 1,37 pC., 1,35 pC.
beim Schwein	1,35 pC.
bei der Gans	1,80 pC.

Dasselbe, was die Reihe der Gehirnfette, die gröfsere sowohl als die kleinere hier angeführte, ergab, geht auch aus dem Phosphorgehalte des Rückenmarkfettes hervor; es läfst sich nämlich nicht darthun, dafs der Phosphorgehalt steigt oder fällt mit dem höheren oder niederen Standpunkte, welchen das Thier in der Classification einnimmt.

Offenbar aber stellt sich heraus, dafs im Rückenmarke weniger Phosphor gefunden wurde, als im Gehirne, und ohne Zweifel ist der gröfsere Cholesteringehalt des ersteren hiervon die Ursache.

Das Cholesterin enthält keinen Phosphor, während die Cerebrinsäure phosphorhaltig ist, eben so wie das Gemenge der fetten Säuren, welche durch Bleiessig fällbar sind, und welche sich, wie schon erwähnt, sowohl im Gehirn als im Rückenmarke finden.

In welcher Form sich der Phosphor im Gehirne und Rückenmark befindet, dürfte schwer mit Sicherheit darzulegen

seyn. Die Versuche verschiedener Chemiker machen es wahrscheinlich, dafs er als phosphorsaures Glycerin-Ammoniak in beiden Organen anwesend ist, und ich habe ihn vorläufig im Gehirne und im Rückenmarke ebenfalls in dieser Form angenommen.

Ich habe den Phosphorgehalt des Gehirnfettes durch Verbrennen desselben mit einer Mengung von kohlensaurem Natron und Salpeter, und nachherige Behandlung mit Wasser, überschüssiger Salzsäure, Ammoniak und schwefelsaurer Talkerde bestimmt. Bereits in diesen Annalen am angegebenen Orte habe ich dieses Verfahrens erwähnt, eben so wie anderer Versuche, welche ich in dieser Beziehung angestellt habe, und bemerke daher gegenwärtig nur, dafs sich das Fett des Rückenmarks in dieser Beziehung durchweg wie jenes des Gehirnes verhielt.

Der Wasserextract des Rückenmarkes, so wie früher jener des Gehirns, ist von mir vorzugsweise auf die in den Flüssigkeiten des Fleisches von Liebig nachgewiesenen krystallisirten Stoffe untersucht worden. Aber es konnte in demselben weder Kreatin noch Kreatinin, und eben so keine Inosinsäure gefunden werden.

Auch Scherer's Inosit und Hypoxanthin sind nicht anwesend. Hingegen fand ich Milchsäure und Spuren von flüchtigen Fettsäuren, indem ich das von Scherer angegebene Verfahren einschlug.

Neben dem durch Kochen der Flüssigkeit gerinnenden Albumin habe ich ferner noch verschiedene Modificationen von albuminösen Substanzen gefunden, welche durch Kochhitze nicht ausscheidbar sind, und eben so einige stickstoffhaltige Körper, theils im Wasser allein, theils im Wasser und Alkohol zugleich löslich; aber alle diese Körper waren, wurden auch gröfsere Mengen Substanz angewendet, stets

in so geringer Quantität anwesend, dafs eine genauere Untersuchung mit ihnen nicht vorgenommen werden konnte.

Jch glaube nicht, dafs eine im Wasser lösliche Seife im Gehirne, und eben so nicht im Rückenmarke vorhanden, obgleich sowohl ein Theil der Cerebrinsäure, als auch der anderen fetten Säuren, mit Alkalien und Erden zu Seifen verbunden sind.

Aber diese Verbindungen sind nicht, oder nur in sehr geringem Grade in Wasser löslich. Die Trübung, welche ein kochend filtrirter Auszug vorher getrockneten Rückenmarkes nach dem Erkalten zeigt, rührt von suspendirtem Fette her. Eine solche Lösung kann durch Schütteln mit Aether geklärt werden, ohne dafs sich der Aether selbst trübt, was der Fall ist, wenn eine Seifenlösung mit Aether geschüttelt wird. Nach dem Verdampfen läfst der Aether alsdann eine kleine Menge Fett zurück.

Betreffs der *anorganischen Bestandtheile* des Rückenmarkes habe ich folgende Resultate erhalten :

Rückenmark des Menschen.

100,00 frische Substanz gaben trockenen fettfreien Rückstand . . . . . 8,25 pC.

100,00 frische Substanz gaben Asche . . . . . 0,35 „

100,00 trockene fettfreie Substanz gaben Asche . 4,18 „

In 100,00 enthielt die Asche :

Phosphorsaures Kali	39,25
„ Natron	24,82
Phosphorsaure Kalkerde	21,00
„ Talkerde	13,67
Eisen	1,26
	100,00.
In Wasser lösliche Salze	64,07
„ „ unlösliche Salze	35,93
	100,00.

II.

100,00 frische Substanz gaben trockenen fettfreien Rückstand . . . . . 8,36 pC.
100,00 frische Substanz gaben Asche . . . . . 0,36 „
100,00 trockene fettfreie Substanz gaben Asche . 4,30 „

In 100,00 enthielt die Asche :

Phosphorsaures Kali	52,77
„ Natron	22,30
Phosphorsaure Kalkerde	16,10
„ Talkerde	7,00
Eisen	1,83
	100,00.
In Wasser lösliche Salze	75,07
„ „ unlösliche Salze	24,93
	100,00.

Rückenmark des Ochsen.

100,00 frische Substanz gaben fettfreien trockenen Rückstand . . . . . 9,67 pC.
100,00 frische Substanz gaben Asche . . . . . 0,49 „
100,00 trockene fettfreie Substanz gaben Asche . 4,80 „

In 100 Theilen enthielt die Asche :

Phosphorsaures Kali	59,90
„ Natron	20,00
Phosphorsaure Kalkerde	12,33
„ Talkerde	6,66
Eisen	1,11
	100,00.
In Wasser lösliche Salze	79,90
„ „ unlösliche Salze	20,10
	100,00.

Rückenmark des Schweins.

100,00 frische Substanz gaben trockenen fettfreien Rückstand . . . . . 7,90 pC.
100,00 frische Substanz gaben Asche . . . . . 0,35 „
100,00 trockene fettfreie Substanz gaben Asche . 4,47 „

Für 100,00 enthielt die Asche :

Phosphorsaures	Kali	26,69
„	Natron	23,33
Phosphorsaure	Kalkerde	26,21
„	Talkerde	22,50
Eisen		1,27
		100,00.
In Wasser lösliche Salze		50,02
„ „ unlösliche Salze		49,98
		100,00.

Rückenmark des Pferdes.

100,00 frische Substanz gaben fettfreien trockenen Rückstand . . . . . 6,71 pC.
100,00 frische Substanz gaben Asche . . . . . 0,28 „
100,00 trockne fettfreie Substanz gaben Asche . 3,98 „

Für 100,00 Asche :

Phosphorsaures	Kali	40,32
„	Natron	25,24
Phosphorsaure	Kalkerde	18,02
„	Talkerde	14,42
Eisen		2,00
		100,00.

Bei dem Rückenmarke der Vögel fanden sich, insoferne die meist sehr geringe Menge derselben untersucht werden konnte, sehr ähnliche Verhältnisse.

So ergab sich bei der Ente für 100,00 frische Substanz Asche 0,36 pC., und für 100,00 trockene fettfreie Substanz 4,22 pC., und so viel annähernd bestimmt werden konnte, waren auch die Verhältnisse von Kali und Natron und den in Wasser löslichen und unlöslichen Salzen ziemlich ähnliche.

Spuren von Chlorverbindungen habe ich in allen Rückenmark-Aschen gefunden, aber meist unwägbare Mengen. Schwefelsäure fand ich keine in den untersuchten Aschen.

Es fanden sich in der Asche des Gehirns bisweilen gröfsere Mengen von Chlor, vielleicht von nicht vollständig entfernten Blutgefäfsen herrührend; im übrigen aber hat die Gehirnasche eine der des Rückenmarkes sehr ähnliche Zusammensetzung.

Ein kurzer Ueberblick über die erhaltenen Resultate und die früheren Untersuchungen über das Gehirn zeigt, dafs die qualitative Zusammensetzung beider ganz dieselbe ist.

In quantitativer Hinsicht ergiebt sich, dafs das Rückenmark mehr Fett als das Gehirn hat, dafs die Menge der festen albuminösen Bestandtheile hingegen vermindert ist, und eben so auch weniger Wasser gefunden wurde, als im Gehirne.

Diefs ist der Fall bei Säugethieren und Vögeln, und es scheint aus den, wenn gleich nicht zahlreichen Versuchen mit dem Rückenmarke der Letzteren hervorzugehen, dafs in demselben die Menge des Wassers und der festen Bestandtheile ebenfalls wieder gröfser, als beim Rückenmark der Säugethiere, wie es auch bei dem Gehirne der Fall ist.

Die Fette des Gehirns und Rückenmarks sind qualitativ dieselben, aber die Menge des Cholesterins im Rückenmarkfette überwiegt unbedingt jene des Gehirnfettes.

Ebenfalls ganz gleich verhält sich der Wasserauszug des Gehirns und Rückenmarks, und beide sind charakterisirt durch den gänzlichen Mangel an krystallisirbaren Stoffen.

Phosphor findet sich im Fette des Rückenmarks weniger, als im Gehirne, und wahrscheinlich ist das die Folge des bedeutenden Cholesteringehalts des ersteren.

Die Salze endlich, welche sich in den festen, fettfreien Bestandtheilen des Rückenmarks finden, sind dieselben wie jene des Gehirns, wenn man die bisweilen gröfseren Mengen von Chlorverbindungen in letzterem nicht in Betracht zieht.

Meist, wenn auch in sehr wechselndem Verhältnisse, ist das Kali dem Natron überwiegend, so wie die Kalkerde der Talkerde. Das quantitative gegenseitige Verhältnifs dieser Stoffe ist aber ziemlich wechselnd, so wie auch die zusammen genommene gegenseitige Menge der in Wasser löslichen und unlöslichen Salze.

Die Nerven.

Die morphotischen Bestandtheile der Nervenfaser und ihr mikrochemisches Verhalten sind bekannt. Kurz zusammengefafst kann man sagen, dafs die hier in Rede stehenden peripherischen Nerven aus einer mehr oder minder grofsen Anzahl von kleinen Fäden oder Röhrchen, *Nervenröhren*, *Nervenfasern* bestehen, welche von einer gemeinschaftlichen Hülle, dem Neurolemm, umschlossen sind. Von 50000 bis zu 20 und weniger solcher Nervenröhren von etwa 0,004‴ bis 0,010‴ Durchmesser werden in einem Nerven je nach dessen Stärke gefunden, während die letzten Ausläufe so fein sind, dafs sie kaum mit dem Mikroscope erkannt werden können.

Diese Nervenröhren bestehen aus drei verschiedenen morphotischen Gebilden : einer äufserst zarten äufseren Haut, der Nervenscheide, dann dem *Nervenmarke*, der Substanz, welche die Nervenscheide ausfüllt, allenthalben von letzterer umgeben ist, und endlich einer centralen, inmitten jeder einzelnen Nervenröhre verlaufenden Faser, dem Axencylinder oder der Axenfaser.

Im frischen Zustande für sich unter dem Mikroscope gesehen, bemerkt man Nichts von diesen drei Elementen. Die einzelne Nervenröhre erscheint als eine klare, glänzende, vollkommen homogene Masse mit scharfen Conturen, und ohne alle Spur irgend einer weiteren inneren Structur. Durch längeres Liegen, durch Befeuchtung mit Wasser, noch intensiver aber durch Behandlung mit verschiedenen

Reagentien, werden die erwähnten geweblichen Formen der Nervenröhre mehr oder weniger sichtbar und können deutlich unterschieden werden.

Es ist hier der Ort nicht, auf die weiteren histologischen Momente einzugehen, welche sich beim Studium des Nervensystems entwickeln, auf die Ganglienkugeln oder Nervenzellen, auf die marklosen Nervenröhren und andere Formen.

Kölliker hat in seiner Gewebelehre eine vollständig klare Darlegung dieser Gebilde gegeben, welche speciell dem Chemiker, der sich mit mikrochemischen Versuchen beschäftigen will, alle Hülfsmittel hierzu an die Hand giebt.

Auf der andern Seite hat Lehmann (physiologische Chemie) vom chemischen Standpunkte aus das mikrochemische Verhalten der Nervenformen so genau und nach allen Richtungen hin entwickelt, wie man es längst bei seinen Arbeiten von ihm gewohnt ist.

Ich will daher nur kurz einige der von diesen beiden Gelehrten angegebenen Behandlungsweisen anführen, durch welche die genauere Structur der Nervenröhren zur Anschauung gebracht werden kann, und dann auf einige von mir angestellte Versuche übergehen.

Wird die vorher klare und vollkommen transparente Nervenröhre mit Wasser behandelt, so verwandelt sich ihr Inhalt in eine körnige Masse, die äufsere zarte Haut, die Nervenscheide, wird hierdurch in Form einer zarten Contour sichtbar, und oft, wenn auch nicht immer, kann schon durch dieses Verfahren der Axencylinder wahrgenommen werden.

Jodwasser bewirkt ebenfalls ein Körnigwerden des Markes, häufig treten die Axencylinder scharf hervor und zugleich wird das ganze Präparat ziemlich intensiv gelb gefärbt.

Noch intensiver gelb färbt *Chromsäure*. Es tritt im Innern wieder die körnige Form des Marks hervor, an manchen Stellen reifst die Scheide und das Mark drängt sich in ver-

schiedenen Formen aus derselben. Dann kann meist auch der Axencylinder bemerkt werden, welcher sonst ohne Zweifel durch das stark gefärbte Mark verdeckt bleibt. Ganz ähnlich wirkt *chromsaures Kali.*

Concentrirte Essigsäure so wie *Salpetersäure*, welche letztere gelblich färbt, verkürzen die Nervenfaser, während der Axencylinder aus dem einen Ende derselben fadenförmig hervorragt.

Aether endlich, so wie *kochender Alkohol*, löst offenbar einen Theil des Markes auf und entfernt denselben. Es kann die Nervenhülle deutlich unterschieden werden, der granulöse Inhalt derselben wird aber ohne Zweifel durch Lösung und theilweise Entfernung nicht so deutlich sichtbar, als bei Anwendung der oben angeführten Agentien. Die Axencylinder treten bisweilen klar hervor.

Wenn man diese Versuche anstellt, so verschwindet der Gedanke, als beständen die Nervenröhren aus einer homogenen, gleichförmig construirten Substanz, und man kömmt zu der Ansicht, dafs sie aus einer höchst zarten Röhre bestehen, welche dem elastischen Gewebe sehr ähnlich ist, dafs im Centrum dieser Röhre der Axencylinder der ganzen Länge des Nerven nach verläuft, dafs derselbe aus einer Modification von albuminöser (Proteïn-) Substanz besteht, und dafs endlich das Nervenmark eine Mengung oder vielmehr eine Verbindung von Fetten ist, welcher albuminöse Flüssigkeiten beigemengt sind.

Dafs im frischen Zustande der Axencylinder nicht sichtbar, ist ohne Zweifel Folge einer optischen Täuschung, indem er von der fetten, sich noch im halbflüssigen Zustande befindlichen Substanz des Markes gänzlich umschlossen, wohl auch durchtränkt und transparent gemacht ist.

Ich habe oben gezeigt, wie sich die Fette des Gehirnes gegenseitig durchdringen, in Auflösung halten und anfänglich

als eine vollständig amorphe Masse erscheinen, während sie sich nach wiederholter Behandlung mit Lösungsmitteln trennen lassen und als zum Theile krystallisirbare herausstellen; es kann daher nicht befremden, wenn durch die Behandlung mit kräftigen Agentien die anfänglich gleichartig scheinende, nicht aus Fett bestehende Markmasse der Nerven verändert und körnig erscheint, besonders wenn noch eine Coagulation albuminöser Stoffe hinzugedacht wird.

Ich habe zuerst den Nervus ischiadicus eines halbjährigen Kindes untersucht, und will die mit demselben angestellten Versuche sogleich hier anführen. Mehrere von Neurolemm befreite, etwa 9‴ lange Nervenbündel wurden in dem von mir bereits mehrfach erwähnten einfachen Extractionsapparate behandelt, während in den Kolben als Ausziehungsflüssigkeit concentrirte Essigsäure gebracht wurde. Schon nach kurzer Zeit war eine sichtliche Veränderung der Nervensubstanz eingetreten, und nach etwa 1½stündigem Kochen wurde die Lampe entfernt und die Substanz aus der Extractionsröhre genommen. Wie es im Kleinen bei der einzelnen Nervenröhre der Fall ist, so war auch hier das ganze Stück des Nerven fast um ein Drittel seiner ursprünglichen Länge verkürzt, hatte dagegen ersichtlich an Dicke gewonnen. Die einzelnen Nervenbündel lagen fest und derb mit fast rein weifser Farbe in einer braunen, zitternden, gallertartigen Masse, welche vollkommen gequollenem Leim ähnlich sah.

Die im Kolben befindliche Essigsäure war trübe und fast grau gefärbt. Noch heifs liefs sich die Flüssigkeit leicht filtriren, kaum mehr indessen nach dem Erkalten, und das heifs durchs Filter gegangene, stets nicht vollkommen klare Filtrat trübte sich nach dem Erkalten noch mehr. Die Trübung vor dem Filtriren rührte von einer geringen Menge

coagulirten Albumins her, jene im Filtrat indessen von Fett, welches mit der noch heifsen Lösung durch die Poren des Filters dringt, sich später aber ausscheidet und suspendirt bleibt.

In dieser Lösung brachte essigsaures Blei, salpetersaures Silber und Kupfersalze keine verstärkte Trübung hervor, indessen war diefs der Fall durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Gerbsäure.

Ein Theil des trüben Extracts mit Aether geschüttelt klärte sich und der Aether hinterliefs nach dem Verdampfen Fett. Ein anderer Theil zur Trockne verdampft gab einen eingetrocknetem Leim vollständig ähnlichen Rückstand, der mit kaltem Wasser aufquoll, ohne sich zu lösen, in kochendem Wasser aber löslich war, und jetzt vollständig abfiltrirbare Flocken einer Albuminsubstanz suspendirt enthielt. Die jetzt erhaltene Lösung zeigte wieder die eben bereits angegebenen Reactionen. Derselbe Fall war es mit der gallertartigen Substanz, welche, die einzelnen Nervenbündel umschliefsend, sich in der Extractionsröhre befunden hatte. Löslich in kochendem Wasser zeigte sie alle die so eben angegebenen Eigenschaften.

Diefs war das Hauptresultat auch bei der mit andern Nerven auf diese Weise angestellten Untersuchungen, und es deutet dasselbe wohl unbedingt darauf hin, dafs die Nervenröhren aus einer Substanz bestehen, welche dem leimgebenden Gewebe sehr nahe kömmt, sind gleich durch die Essigsäure auch albuminöse Substanzen mit ausgezogen und entfernt worden.

Unter dem Mikroscope zeigen sich die vorher schon angegebenen Erscheinungen bei der Behandlung mit Essigsäure überhaupt. Die Marksubstanz tritt granulirt auf, Axencylinder sind indessen nur spärlich wahrzunehmen, offenbar aber treten die Nervenscheiden hervor, welche also nur theilweise gelöst worden sind.

Nach der angegebenen Behandlung mit Essigsäure wurden die Nervenbündel im Wasserbade getrocknet und hierauf im Extractionsapparate mit Aether behandet. Es wurde ein Fettgemenge ausgezogen, welches wenig Aehnlichkeit mit unter gleichen Umständen erhaltenem Gehirnfette hatte. Schon anfänglich zeigte sich Margarin in demselben, und nach wiederholtem Auflösen mit Aether und freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels wurden ziemliche Mengen Margarin und ein flüssiges, bei 0° R. noch nicht erstarrendes Fett, wohl Oleïn, erhalten. Cholesterin war ebenfalls anwesend, doch in bedeutend geringerer Menge, als im Gehirnfette; von Cerebrinsäure konnten aber blofs Spuren erhalten werden.

Unter dem Mikroscope zeigte die mit Aether behandelte Nervensubstanz keine bedeutende Veränderung gegen vorher. Die granulöse Substanz im Innern der Nervenröhren war zwar offenbar etwas geschwunden, indessen keineswegs vollständig; sie bestand mithin nicht allein aus Fett, sondern enthielt jedenfalls noch einen andern, in Aether unlöslichen Körper. Hierbei mufs aber bemerkt werden, dafs die Nerven, wenn man denselben vollständig durch kochenden Aether ihren Fettgehalt entziehen will, sehr sorgfältig verkleinert werden müssen, indem bei zu starken und langen Nervenbündeln die Lösung nur schwierig die ganze Faser durchdringt. Aber auch bei vollständiger Entfernung des Fettes bleibt stets die granulirte Substanz zurück, erscheint sie auch weniger voluminös.

Die nach der Behandlung mit Aether von demselben vollständig befreite Substanz wurde 48 Stunden hindurch in einem Kolben mit Wasser gekocht, der von der Nervensubstanz von Zeit zu Zeit decantirte Extract entfernt und neues Wasser hinzugegeben. Nach etwa 48 Stunden war in der theils zur Trockene gebrachten, theils frisch filtrirten Flüssigkeit kaum eine Spur mehr von Glutin nachzuweisen,

obgleich dieselbe in den früheren Mengen starke Reaction auf diesen Körper gegeben hatte. Es war jetzt kaum mehr ein anderer Stoff in derselben enthalten, als ein grauer feinflockiger Rückstand, der nach dem Eindampfen der Flüssigkeit und wiederholter Behandlung mit Wasser zum Theil auf dem Filter zurückblieb, stickstoffhaltig war und mit Salzsäure sich schmutzig blau färbte. Wohl eine Albuminsubstanz.

Unter dem Mikroscope war jetzt ein grofser Theil der Nervenröhren gerissen, und in der sie umgebenden wässerigen Flüssigkeit schwammen einzelne verschieden gestaltete Körper, scheinbar ihr früherer Inhalt; indessen konnten auch Röhren wahrgenommen werden, welche zum Theil gefüllt waren, so wie ganz entleerte. Axencylinder konnte ich keine mehr beobachten.

Nach der Methode, wie früher das Gehirn und Rückenmark, behandelt, ergab ein anderer Theil desselben Nervens:

Fett	6,06
Wasser	64,55
Feste Theile	29,39
	100,00.

Das Fett bestand, wie schon erwähnt, zum gröfsten Theile aus Margarin und Oleïn, etwas Cholesterin, und fast zweifelhaften Spuren von Cerebrinsäure.

In Betreff der anorganischen Bestandtheile wurde gefunden:

für 100,00 frische Substanz . . . . . 1,16 pC. Asche.
„ 100,00 trockene fettfreie Substanz . . 3,96 „ „

Die Asche enthielt:

In Wasser lösliche Salze	88,8
„ „ unlösliche „	11,2
	100,0.

Die Menge der Alkalien auf 100,0 berechnet ergab:

Kali	67,3
Natron	32,7.

Uebrigens wurde für 100,0, 8,2 Chlor gefunden, welches als Chlornatrium gedacht 13,8 pC. beträgt.

In Betreff der Behandlung mit Essigsäure, Aether und kochendem Wasser verhielten sich andere Nerven, menschliche sowohl als solche von Thieren, ganz ähnlich. Durch kaltes Wasser wurden Spuren albuminöser Substanz ausgezogen, aber die hierbei erhaltene Menge des Extracts war stets, auch bei gröfseren in Behandlung genommenen Mengen an Substanz, so gering, dafs keine weitere Untersuchung mit derselben vorgenommen werden konnte.

Höchst verschieden verhielten sich indessen die Nerven, von Menschen sowohl als von Thieren, in Hinsicht des Gesammtgehaltes an Fett, Wasser und festen Theilen, und während beim Gehirn und Rückenmarke, finden auch einzelne Ausnahmen statt, doch stets eine gewisse Uebereinstimmung und eine Reihenfolge in dieser Beziehung nachzuweisen war, treten hier die verschiedensten Zahlenverhältnisse auf.

Ich will die weiteren Resultate meiner Untersuchungen hier folgen lassen.

Frau von 36 Jahren (Phthisis).

	Nervus cruralis	Nerv. brachialis	Nerv. ischiadicus oberer Theil	N. ischiadicus unterer Theil
Fett	38,72	30,20	26,37	24,25
Wasser	44,99	50,27	59,00	58,42
Feste Theile	16,29	19,53	14,63	17,33.

Es wurde im Fette des Nervus ischiadicus viel Cholesterin gefunden, 8,0 pC. Cerebrinsäure und ein oleïnartiges Fett. Margarinkrystalle konnten keine gefunden werden.

Die Asche ergab: für 100,00 frische Substanz . . 0,76 pC.
für 100,00 trockene fettfreie Substanz . . . . . 4,22 „

In 100,00 Theilen enthielt die Asche:

Phosphorsaures Kali	23,63
„ Natron	17,73
Chlornatrium	26,81
Phosphorsaure Kalkerde	18,08
„ Talkerde	12,27
Eisen	1,48
	100,00.
In Wasser lösliche Salze	68,17
„ „ unlösliche „	31,83
	100,00.

Mann von 78 Jahren (äufserste Abmagerung, Oedem der Lungen, die Nerven auffallend dünn).

	Nervus cruralis	Nervus brachialis	Nervus ischiadicus
Fett	13,65	4,04	8,86
Wasser	53,64	68,68	66,14
Feste Theile	32,71	27,28	25,00.

Es kamen im Fette der drei Nerven nur geringe Mengen von Cerebrinsäure und Cholesterin vor, der Hauptmasse nach schien das Fett aus Margarin und Oleïn zu bestehen.

Frau von 78 Jahren (seit 2½ Jahren linkseitig gelähmt).

Linke, gelähmte Seite.

	Nerv. cruralis	Nerv. brachialis	N. ischiadicus oberer Theil	N. ischiad. unterer Theil
Fett	70,80	17,55	50,56	43,00
Wasser	15,00	59,04	32,40	39,30
Feste Theile	14,20	23,41	17,04	17,70.

Rechte, nicht gelähmte Seite.

	Nerv. ischiadicus oberer Theil	Nerv. ischiadicus unterer Theil
Fett	44,77	43,51
Wasser	39,16	41,51
Feste Theile	16,07	14,98.

Das Fett verhielt sich in Betreff der Cerebrinsäure und des Cholesteringehalts wie das vorhergehende, und diefs zwar gleich, sowohl auf der rechten wie auf der linken Seite.

Das Verhältnifs des Aschengehalts zur Substanz zu bestimmen wurde versäumt, die Asche selbst aber enthielt für 100,00 :

Phosphorsaures Kali	26,33	25,87
„ Natron	14,58	16,23
Chlornatrium	27,00	26,13
Phosphorsaure Kalkerde	16,35	17,20
„ Talkerde	14,31	13,00
Eisen	1,43	1,57
	100,00	100,00.
	I.	II.
In Wasser lösliche Salze	67,91	68,23
„ „ unlösliche „	32,09	31,77
	100,00	100,00.

Weder bei den Nerven der linken gelähmten Seite, noch bei denen der rechten, konnten durch irgend ein Reagens die Axencylinder sichtbar gemacht werden. Ich lege auf diese vereinzelt dastehenden Erscheinungen wenig Werth, vielleicht aber verlohnt es sich doch der Mühe, bei vorkommenden Gelegenheiten weitere Untersuchungen hierüber anzustellen. Bestätigt sich das Fehlen der Axencylinder auch bei den Nerven anderer gelähmter Individuen, so ist die Sache interessant genug.

Mann von 87 Jahren.

	Nervus cruralis	Nervus brachialis	N. ischiad. oberer Thl.	N. ischiad. unterer Theil	Nervus opticus
Fett	27,40	3,90	18,61	11,83	20,00
Wasser	54,14	68,68	62,30	67,22	68,57
Feste Theile	18,46	27,24	19,09	20,95	11,43.

Das Fett des Nervus cruralis hatte 14,90 pC. Cerebrinsäure und nur wenig Cholesterin. Der übrige Theil des Fettes bestand aus Margarin und Oleïn.

Das Fett des Nervus ischiadicus hingegen hatte nur 1,48 pC. Cerebrinsäure, eben so geringe Menge Cholesterin, wie der N. cruralis, und bestand fast gänzlich aus Margarin und Oleïn.

Im Nervus opticus wurde 28,57 pC. Cerebrinsäure, viel Cholesterin und die bräunlich gefärbten festen fetten Säuren des Gehirns gefunden. Margarin war nicht anwesend.

Die Asche des Nervus brachialis ergab :

für 100,00 frische Substanz . . . . . 1,16 pC.
für 100,00 trockene fettfreie Substanz . . . 4,28 „

und enthielt für 100,00 Theile :

Phosphorsaures Kali	18,32
„ Natron	15,29
Chlornatrium	22,53
Phosphorsaure Kalkerde	22,50
„ Talkerde	20,06
Eisen	1,80
	100,50.
In Wasser lösliche Salze	56,14
In Wasser unlösliche Salze	43,86.

Der Nervus ischiadicus.

Für 100,00 frische Substanz Asche . . . . 0,634 pC.
Für 100,00 trockene fettfreie Substanz Asche . 3,13 „

Die Asche enthielt in 100,00 Theilen :

Phosphorsaures Kali	14,04
„ Natron	16,66
Chlornatrium	21,40
Phosphorsaure Kalkerde	26,19
„ Talkerde	19,86
Eisen	1,85
	100,00.
In Wasser lösliche Salze	52,10
„ „ unlösliche Salze	47,90
	100,00.

Mann von 93 Jahren.

Fett	32,50	10,30	24,36	14,52
Wasser	50,00	61,03	51,18	62,47
Feste Theile	27,50	28,67	24,46	23,01.

Das vereinigte Fett des Nervus cruralis und Nervus ischiadicus zusammen ergab :

Cerebrinsäure	3,40
Cholesterin	0,88
Margarin und Oleïn	94,97
Feste fette Säuren des Gehirns . .	0,75
	100,00.

100,00 Theile der Asche enthielten :

Phosphorsaures Kali	22,73
„ Natron	16,00
Chlornatrium	18,93
Phosphorsaure Kalkerde	23,09
„ Talkerde	17,25
Eisen	2,00
	100,00.
In Wasser lösliche Salze	57,66
„ „ unlösliche „	42,34
	100,00.

Nerven des Pferdes.

	Nervus cruralis	Nervus ischiadicus	Nerven der Cauda equina
Fett	5,20	13,26	9,17
Wasser	75,01	69,23	77,97
Feste Theile	19,79	17,51	12,86.

Das Fett des Nervus cruralis :

Cerebrinsäure	39,06
Cholesterin	8,00
Fette Säuren des Gehirns, Margarin, Oleïn	52,94.

Fett des Nervus ischiadicus.

Cerebrinsäure	11,51
Cholesterin	2,96
Fette Säuren des Gehirns, Margarin, Oleïn	85,53.

Fett der Nerven der Cauda equina *).

Cerebrinsäure	30,43
Cholesterin	8,70
Fette Säuren des Gehirns, Margarin, Oleïn	60,87.

Für die Untersuchung der Asche wurde der Nervus ischiadicus und cruralis zusammen genommen. Es wurde erhalten :

Für 100,00 frische Substanz Asche	0,65 pC.
„ 100,00 trockene fettsaure Substanz . . .	3,48 „

Sie enthielt in 100,00 Theilen :

Phosphorsaures Kali	38,08
„ Natron	25,00
Chlornatrium	2,70
Phosphorsaure Kalkerde	18,01
„ Talkerde	15,01
Eisen	1,20
	100,00.
In Wasser lösliche Salze	65,78
„ „ unlösliche „	34,22
	100,00.

Nerven der Katze I, des Feldhasen II, des Kaninchen III. (Nerv. ischiadicus der rechten und linken Seite zusammen.)

	I.	II.	III.
Fett	13,14	12,84	15,55
Wasser	56,52	64,46	57,55
Feste Theile	30,34	22,76	26,68.

Was den Phosphorgehalt der Nerven betrifft, so hat sich ergeben, dafs im Fette derjenigen Nerven, welche sehr geringe

*) Das Fett der Cauda equina beim Menschen (Frau von 36 Jahren) enthielt 16,00 Cerebrinsäure und ziemliche Mengen von Cholesterin.

Mengen von Cerebrinsäure enthielten, sich ebenfalls nur geringe Spuren von Phosphor nachweisen liefsen, während in jenen, welche mehr Cerebrinsäure hatten, sich auch wieder etwas gröfsere Mengen von Phosphor fanden. Wie beim Gehirne und Rückenmarke, ist also auch hier der Phosphorgehalt abhängig von der gröfseren oder geringeren Menge eines phosphorhaltigen Fettes, und zwar bei den Nerven vorzugsweise von der Cerebrinsäure, da die übrigen phosphorhaltigen Fette des Gehirns nur in sehr geringer Quantität in demselben anwesend sind.

Hat man das Nervenfett mit kohlensaurem Natron und Salpeter verbrannt, dann mit Wasser und Salzsäure behandelt und setzt hierauf überschüssiges Ammoniak zu, so entsteht, wie auch beim Gehirne und Rückenmarke, schon vor dem Zusatze von schwefelsaurer Talkerde, eine mehr oder minder starke Trübung. Aber diese rührt von einem geringen Antheile Kalkerde und Talkerde her, welche vorher mit den Fetten verseift, nun an die neu gebildete Phosphorsäure getreten sind. Bei Fetten, welche wenig Cerebrinsäure enthalten, erfolgt später durch Zusatz von schwefelsaurer Talkerde kaum mehr ein weiterer Niederschlag.

Die enormen Differenzen, welche der Fettgehalt der Nerven schon allein beim Menschen zeigt, beweisen, dafs ähnliche Verhältnisse wie beim Gehirnfette hier nicht stattfinden. Die freilich isolirt dastehende Erscheinung des geringen Fettgehaltes des Ischiadicus beim Kinde mag vielleicht andeuten, dafs, wie beim Gehirne, auch die Nerven junger Individuen weniger Fett als jene Erwachsenen haben, auf der andern Seite aber sind, ganz unähnlich dem Gehirne, individuelle und pathologische Verhältnisse von bedeutender Einwirkung auf die Fettmenge der Nerven.

Mehr Uebereinstimmung zeigt sich im Betreff des relativen Fettgehaltes der einzelnen Nerven bei verschiedenen Individuen.

So zeigt beim Menschen der Nervus cruralis stets bedeutend mehr Fett als der Nervus brachialis, der obere Theil des Nervus ischiadicus mehr als der untere.

Eben so zeigt sich, dafs der Fettgehalt der Nerven bei den Säugethieren ein geringerer als beim Menschen ist.

Der hohe Fettgehalt der Nerven des gelähmten Individuums, so wie die schon berührten dort gefundenen mikroscopischen Erscheinungen verdienen ohne Zweifel Beachtung. Mangel an Material, was schwierig zu beschaffen war, verhinderte mich bis jetzt, weitere Untersuchungen nach dieser Richtung hin anzustellen.

Eben so wenig war ich im Stande, in Betreff der beim Menschen so spärlich und beim Pferde in ziemlicher Menge auftretenden Cerebrinsäure weitere Versuche anzustellen. Indessen reichen, wie ich glaube, selbst die wenigen ausgeführten Versuche mit der Nervensubstanz immerhin hin, eine Vergleichung anzustellen mit der Zusammensetzung des Gehirns und des Rückenmarks, was ich vorzugsweise beabsichtigte.

Ueber die Superjodide der zusammengesetzten Ammoniummolecüle;

von *Weltzien.*

Die jodhaltige Verbindung, welche sich aus einer Flüssigkeit, die neben Jodammonium die Jodverbindungen der gepaarten Ammoniake des Aethyls enthielt, abgeschieden hatte und über welche ich in diesen Annalen Bd. LXXXVI, Seite 292 eine kurze Notiz mittheilte, habe ich einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Aus einer Flüssigkeit, welche durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Ammoniak auf 1 Pfund Jodäthyl nach der in oben erwähnter Notiz angegebenen Weise erhalten worden war*), hatten sich nach monatelangem Stehen Krystalle von bedeutender Gröfse und aufserordentlicher Schönheit ausgeschieden. Herr Sectionsrath Haidinger in Wien hatte die Güte, mir durch Herrn Prof. Redtenbacher über Krystallform und optisches Verhalten dieser Krystalle folgendes mitzutheilen :

„Form pyramidal, Krystalle gewöhnlich von der Form Fig. 1, zuweilen die Varietät Fig. 2; Winkel von P : Axen-

Fig. 1.

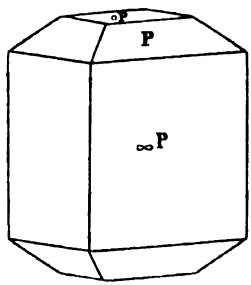
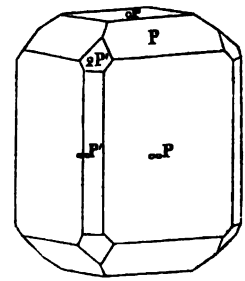


Fig. 2.



kante = 121° 46′, Kante an der Basis 86° 59′ (woraus die Hauptaxe = 0,67 folgt); Formen : 0P, P, 2P′, ∞P, ∞P′; die Krystalle sind meistens tafelartig, zwischen den Flächen 0P der Basis, auch wohl gleichzeitig zusammengedrückt zwischen zwei Prismaflächen ∞P.“

„*Körperfarbe* : bläulich schwarz; Durchsichtigkeitsfarbe : sehr dunkel röthlichbraun. In dünnen Splittern bei 90facher Vergröfserung blafsgelb bis dunkel röthlichbraun und endlich undurchsichtig. Der in der Richtung der Axe polarisirte

*) Bei der Destillation des Jodäthyls mit Ammoniak bildete sich stets etwas Jodoform.

Strahl stärker absorbirt, als der senkrecht auf die Axe polarisirte."

„*Oberflächenfarbe.* Auf der Endfläche 0 in allen Azimuten sehr schönes Lasurblau, senkrecht auf die Einfallsebene polarisirt. Auf allen Seitenflächen ∞ P, ∞ P' u. s. w. sehr schönes Lasurblau, polarisirt in der Richtung der Axe."

„*Aufpolirt:* Diamantglanz, Körperfarbe orangegelb, Oberfläche sehr schön lasurblau in allen Azimuten, senkrecht auf die Einfallsebene, bei sehr grofsen Einfallswinkeln durch wenig deutliches Violett ein eben solches Gelblichweifs."

Die Elementaranalyse der Krystalle lieferte folgende Resultate *) :

0,2185 Grm. Substanz gaben 0,147 CO^2 und 0,094 HO = 18,306 pC. C und 4,576 pC. H.

0,400 Grm. Substanz gaben 0,260 CO^2 und 0,162 HO = 17,750 pC. C und 4,500 pC. H.

Die Stickstoffbestimmung durch Natronkalk bot wegen des weiter unten angeführten Verhaltens der Substanz gegenüber den Hydraten der Alkalien einige Schwierigkeiten. Ich wandte defshalb eine sehr lange Verbrennungsröhre an, in welche die Substanz mit Natronkalk eingefüllt, dann eine längere Schichte von frisch gebranntem Kalk in kleinern Stücken, und endlich eine Schichte frisch reducirter Kupferspäne vorgelegt wurde.

0,399 Grm. Substanz gaben 0,182 Platinsalmiak = 2,761 N.

0,396 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen des Platinsalmiaks 0,058 Pt = 2,020 N.

Um die Jodbestimmung auszuführen, wurde die Substanz in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

---

*) Der gröfste Theil der Analysen wurde durch meine Assistenten Hrn. Schenck und Hrn. Stamm ausgeführt.

1,652 Grm. Substanz gaben 2,288 AgJ = 74,879 pC. J.
2,7185 „ „ „ 3,770 AgJ = 74,931 pC. J.

Diese erhaltenen Zahlen stimmen ganz gut mit der Formel eines Trijodids des Teträthylammoniums ($NC^{16}H^{20}J^{3}$)

		in 100	gefunden					
N	14	2,740	2,761	2,020	—	—	—	—
C^{16}	96	18,786	—	—	18,306	17,750	—	—
H^{20}	20	3,914	—	—	4,576	4,500	—	—
J^{3}	381	74,560	—	—	—	—	74,879	74,931
	511	100,000.						

Die Wahrscheinlichkeit der Existenz der Superjodide der zusammengesetzten Ammoniummolecüle hatte Herr Professor A. W. Hofmann gelegentlich gegen mich ausgesprochen, die Fällbarkeit des Jods aus der Verbindung durch salpetersaures Silberoxyd hatte mich aber an der Richtigkeit der oben aufgestellten Formel zweifeln lassen. Diese erhielt aber ihre vollständige Bestätigung durch das weiter unten beschriebene Verhalten des Jods gegen salpetersaures Silberoxyd *), ferner durch die Analyse eines Platinsalzes, welches in der Weise gewonnen worden war, dafs aus der weingeistigen Lösung der Krystalle das Jod durch eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt und der Ueberschufs des zugesetzten Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen wurde. Nach dem Abdampfen zur Trockene wurde eine weifse, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse erhalten, welche mit Chlorplatin ziemlich grofse, dem regulären Systeme angehörige Krystalle eines Platinsalzes gab; letzteres zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung des Teträthylammoniumchlorid-Platinchlorids.

0,464 Grm. Substanz gaben 0,464 CO^{2} und 0,263 HO = 28,701 pC. C und 6,605 pC. H.

*) Vergl. S. 43.

0,280 Grm. Substanz gaben 0,082 Pt = 29,201 pC. Pt.
0,290 Grm. Substanz gaben 0,087 Pt = 30,000 pC. Pt.

		in 100	gefunden		
N	14	4,172	—	—	—
C^{16}	96	28,617	28,701	—	—
H^{20}	20	5,961	6,605	—	—
Cl^{3}	106,5	31,743	—	—	—
Pt	99,0	29,507	—	29,201	30,000
	335,5	100,000.			

Das Teträthylammoniumtrijodid kann in grofser Menge schnell dargestellt werden, wenn man die durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodäthyl erhaltene Flüssigkeit mit Jod erhitzt.

Die in diesem Falle erhaltenen Krystalle sind nadelförmig und klein; grofse, wohl ausgebildete Krystalle erhält man nur, wenn man die oben angeführte Lösung an der Luft stehen läfst, wobei das Jod allmälig durch Oxydation des vorhandenen Jodammoniums geliefert wird. Da das Teträthylammoniumtrijodid in den Jodverbindungen der gepaarten Ammoniake löslich ist, so beginnt die Ausscheidung der Krystalle erst, wenn eine gewisse Menge desselben sich gebildet hat. Beim Zusetzen von Wasser zu einer derartigen Flüssigkeit fällt das Teträthylammoniumtrijodid in mikroscopischen Krystallen nieder.

Das Teträthylammoniumtrijodid ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in siedendem Weingeist; aus letzterem krystallisirt es in federartig gruppirten Nadeln, welche, wenn sie sich aus einer sehr concentrirten Lösung ausscheiden, sehr klein, rothbraun gefärbt sind und keinen metallischen Glanz besitzen.

Aus den Lösungen in Jodkalium, Jodammonium und den gepaarten Ammoniaken kann dasselbe in gröfseren Krystallen erhalten werden.

Beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von Kalihydrat tritt eine theilweise Zersetzung ein; hierbei entweicht (höchst wahrscheinlich) Triäthylamin, es bildet sich jodsaures Kali und Jodkalium; in letzterem löst sich ein Theil der Substanz und wird beim längeren Kochen, ja sogar beim Schmelzen, nicht zersetzt, sondern fällt bei der Neutralisation mit einer Säure als rothbraun gefärbter, aus feinen mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag zu Boden. Diese Fällung schrieb ich früher der Entstehung eines neuen jodhaltigen Körpers zu (siehe die erwähnte Notiz). Zugleich bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Teträthylammoniumtrijodid auch Jodoform.

Wendet man, statt einer wässerigen, eine alkoholische Lösung von Kalihydrat an, so ist die Reaction dieselbe, nur bleibt das Jodoform in Lösung; desgleichen entsteht bei der Neutralisation mittelst einer Säure keine Fällung von Teträthylammoniumtrijodid, weil dasselbe ebenfalls in Weingeist gelöst bleibt; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es aber heraus.

Diese Reaction kann, ohne dafs Kohlenwasserstoffe frei würden, nicht vor sich gehen.

$$3\ NC^{16}H^{20}J^{3} + 6\ KO,\ HO$$

3 Mol.	Triäthylamin	$N^{3}C^{36}H^{45}$	
1 „	jodsaures Kali	$KO, J\,O^{5}$	
5 „	Jodkalium	$K^{5}\ J^{5}$	
1 „	Jodoform	$C^{2}\ H\quad J^{3}$	
		$N^{3}C^{38}H^{46}K^{6}\ J^{9}O^{6}$	
bleiben		$C^{10}H^{14}$.	

Vorerst fehlt es mir an Material, dieses Verhalten näher zu untersuchen. Bekanntlich hat aber Hofmann gezeigt, dafs bei der Zersetzung des Teträthylammoniumoxyds neben Triäthylamin und Wasser auch ölbildendes Gas auftritt.

In dem Verhalten des Teträthylammoniumtrijodids gegen die Hydrate der Alkalien liegt der Grund, warum die Stickstoffbestimmung der Substanz solche Schwierigkeiten zeigte, die ersten Analysen eine so geringe Menge gaben, dafs ich anfangs zweifelhaft war, ob der Stickstoff wirklich zur Zusammensetzung der Substanz gehöre.

Aus der Flüssigkeit, aus welcher das Teträthylammoniumtrijodid herauskrystallisirt war, schied sich zuletzt beim Verdünnen mit Wasser eine schwere, ölige, braunrothe, sehr jodhaltige Verbindung ab, welche ich bisher nicht analysiren konnte, welche aber wohl ein noch höheres Jodid des Teträthylammoniums, ähnlich den weiter unten beschriebenen Verbindungen des Tetramethylammoniums, seyn könnte.

Als ich keine Krystallisation des Hyperjodids mehr erhielt, schritt ich zur Untersuchung der Flüssigkeit, aus welcher jene sich abgeschieden hatte.

Beim Abdampfen krystallisirte zuerst eine beträchtliche Menge von Jodammonium in schönen grofsen Würfeln; dann bildeten sich in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Krystallisationen, welche aus den Jodverbindungen des Aethyl-, Biäthyl- und Triäthylammoniums bestanden.

Da aber diese Verbindungen in ihrer Löslichkeit einander sehr nahe stehen, so konnte ich durch fractionirte Krystallisation keine Trennung bewirken. Es wurde daher eine gröfsere Quantität der erhaltenen Salzmasse mit Kalk destillirt. Das erhaltene Destillat, mit Chlorwasserstoffsäure und mit Platinchlorid versetzt, gab zuerst eine Krystallisation von Platinsalmiak.

0,443 Substanz gaben 0,196 Pt = 44,11 pC. Pt.

Hierauf bildeten sich sehr schöne Octaëder von Aethylammoniumjodid.

0,7065 Substanz gaben 0,281 Pt = 39,773 pC. Pt.

0,5825 Substanz gaben 0,227 Pt = 38,969 pC. Pt.

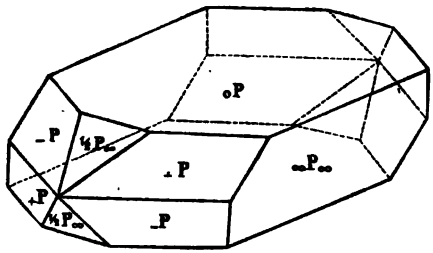
Die Theorie verlangt 39,2 pC. Platin.

Dann entstanden orangegelbe grofse glänzende Krystalle von Biäthylammoniumchlorid-Platinchlorid.

0,2948 Grm. Substanz gaben 0,1018 Pt = 34,555 pC. Pt.
0,0848 „ „ „ 0,0296 „ = 34,905 „ „
Die Theorie verlangt 35,3 pC. Platin.

Diese Krystalle gehören nach den Bestimmungen des Hrn. Prof. Müller in Freiburg dem *monoklinischen System* an, und zwar sind sie eine Combination der Flächen + P, — P, 0 P, ∞ P ∞ und ($\frac{1}{2}$ P ∞). Die letzteren Flächen fehlen öfters. Die Winkelmessung ergab :

Fig. 3.



0 P zu ∞ P ∞		85° 48′
0 P zu	P	108° 25′
0 P zu ($\frac{1}{2}$ P ∞)		140° 30′
P zu ∞ P ∞		118° 25′.

Daraus ergiebt sich :

$$a : b : c = 1{,}73 : 1 : 1{,}62,$$

wenn wir mit c die Hauptaxe, mit a die Orthodiagonale, mit b die Klinodiagonale bezeichnen. Der Winkel, den b und c mit einander machen, beträgt 85° 48′.

Endlich wurde auch ein Platinsalz erhalten, welches das Triäthylammoniumplatinchlorid seyn könnte, indem

0,3085 Grm. Substanz 0,1044 Pt = 33,841 Pt gaben; die Theorie verlangt 32,1 pC. Platin.

Somit zeigte sich, dafs bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodäthyl alle vier Ammoniake des Aethyls gebildet werden, dafs aber beim längeren Stehen an der Luft

wohl sämmtliches Teträthylammoniumjodid auf Kosten des vorhandenen Jodammoniums in Hyperjodid übergeht.

Für die vollständige Ausscheidung des Teträthylammoniums als Trijodid spricht auch die Thatsache, dafs nur eine sehr kleine Menge eines Platinsalzes erhalten wurde, welches die Zusammensetzung des Triäthylammoniums zeigte; da aber das Teträthylammoniumjodid bei der Behandlung mit Kalkhydrat Triäthylamin giebt, so wird die aufgefundene geringe Quantität wohl nicht auf diese Weise entstanden seyn, sondern sich ursprünglich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodäthyl gebildet haben.

Wenn man zu einer erwärmten Lösung von Tetramethylammoniumjodid eine alkoholische Lösung von Jod fügt, so erhält man eine reichliche Krystallisation, bestehend aus metallglänzenden Nadeln, deren krystallographische Beschreibung und optisches Verhalten seiner Zeit Herr Sectionsrath Haidinger mitzutheilen wohl die Güte haben wird.

Diese Krystalle sind Tetramethylammoniumpentajodid, wie sich aus folgenden Analysen ergiebt :

0,421 Grm. Substanz gaben 0,1074 CO^2 = 6,889 pC. C und 0,0746 HO = 1,901 pC. H.

0,173 Grm. Substanz gaben 0,2856 AgJ = 89,052 pC. J.

0,5514 Grm. Substanz von einer andern Darstellung gaben 0,9024 AgJ = 88,32 pC. J.

		in 100	gefunden	
N	14	1,97	—	—
C^8	48	6,78	6,889	—
H^{12}	12	1,69	1,901	—
J^5	635	89,56	89,052	88,32
	709	100,00.		

Kocht man das Tetramethylammoniumpentajodid mit Wasser, so wird dasselbe zersetzt und man erhält eine gelbgefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich weifse, undurchsichtige,

gut ausgebildete Krystalle des Tetramethylammoniumjodids ausscheiden, und wobei auf der andern Seite wohl noch jodreichere Verbindungen dieses gepaarten Ammoniums entstehen.

Die erhaltenen weifsen Krystalle wurden analysirt.

0,4088 Grm. Substanz gaben 0,3572 CO^2 = 23,727 pC. C und 0,2314 HO = 6,286 pC. H.

0,6304 Grm. Substanz gaben 0,7168 AgJ = 61,38 pC. J.

		in 100	gefunden
N	14	6,96	—
C^8	48	23,89	23,72
H^{12}	12	5,97	6,28
J	127	63,18	61,38
	201	100,00.	

Als ich in die kochende Lösung von Tetramethylammoniumpentajodid in verdünntem Weingeist Jod eintrug, erhielt ich eine unter der siedenden Flüssigkeit geschmolzene, beim Erkalten krystallinisch werdende Masse, welche an der Luft Dämpfe von Jod ausstiefs und bei der Analyse 95,35 pC. J (0,3858 Grm. Substanz gaben 0,6791 AgJ) zeigte. Vorausgesetzt, dafs dieses eine chemische Verbindung sey, so wäre sie als Tetramethylammoniumdecajodid zu bezeichnen.

C^8	48	3,57
H^{12}	12	0,89
N	14	1,05
J^{10}	1270	94,49
	1344	100,00.

Es scheinen somit nur die Tetraverbindungen *) der gepaarten Ammoniake, deren Verbindungen nicht flüchtig sind und deren Oxydhydrate aufserordentliche Aehnlichkeit

*) Darunter verstehe ich solche, in welchen alle vier Atome Wasserstoff des Ammoniums durch Kohlenwasserstoffe substituirt sind.

mit dem Kalihydrat besitzen, solche Hyperjodide zu bilden. Bekanntlich löst sich Jod in einer Lösung von Jodkalium auf, wobei möglicher Weise ebenfalls Kaliumhyperjodide entstehen, obgleich meines Wissens keines in fester Form bekannt ist.

Verhalten des Jods und Chlors gegen salpetersaures Silberoxyd;

von *Demselben.*

Die vollkommene Fällbarkeit des Jods des Teträthylammoniumtrijodids durch eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd führte mich zur Auffindung der, so viel ich weifs, bisher nicht bekannten Thatsache, dafs das Jod auch aus seiner alkoholischen Lösung durch eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird.

0,4685 Grm. Jod in Alkohol gelöst gaben einen Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet 0,869 Grm. wog; dieser als Jodsilber berechnet würde 0,469 Jod entsprechen.

0,541 Grm. Jod gaben ferner 1,014 Niederschlag und dieser auf Jodsilber berechnet 0,547 Jod.

Die Niederschläge zeigten aber kein gleichmäfsiges Ansehen, sondern dem gelben Jodsilber war ein weifses Salz beigemengt; auch liefsen die Aussüfswasser stets einen, wenn auch höchst geringen Rückstand.

Wurde aus dem Filtrat das überschüssig zugesetzte salpetersaure Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und eine Lösung von Jodkalium hinzugefügt, so färbte sich die Flüssigkeit gelb durch ausgeschiedenes Jod; ferner gab der mit starker Salpetersäure behandelte Niederschlag beim Zusetzen von schwefliger Säure eine Fällung von Jodsilber;

somit entsteht bei der Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf eine Lösung von Teträthylammoniumtrijodid oder von Jod neben Jodsilber auch jodsaures Silberoxyd.

Die in oben angeführten Analysen berechneten Jodmengen zeigen nur defshalb eine scheinbare Uebereinstimmung, weil die vorhandene Sauerstoffmenge gegenüber dem Gewicht der andern Bestandtheile nur gering ist, und weil eine kleine Menge von jodsaurem Silberoxyd gelöst blieb.

Da nämlich die Reaction nach folgender Gleichung vor sich geht :

$$6\,J + 6\,(AgO,\ NO^5) = 5\,AgJ + AgO,\ JO^5 + 6\,NO^5,$$

so verhält sich das wirkliche Gewicht des Niederschlags ($5\,AgJ + AgO,\ JO^5$) zu dem in Rechnung gezogenen bei der Annahme, er bestünde nur aus Jodsilber ($6\,AgJ$), wie 1458 : 1410, also eine Differenz von nur 3,3 pC.; eine diesem Gewicht entsprechende Menge von jodsaurem Silberoxyd hatte sich aber in der bei der Reaction frei werdenden Salpetersäure gelöst. Die Richtigkeit oben angegebener Reaction wird dadurch bestätigt, dafs ich Jodtinctur durch salpetersaures Silberoxyd fällte und den Niederschlag durch Alkohol auswusch.

0,989 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags gab beim Schmelzen 0,959 Grm. und hätte der Theorie nach 0,956 geben müssen.

$$1458 : 1410 = 0{,}989 : 0{,}956.$$

Die Richtigkeit der Reaction wird endlich aber auch dadurch bestätigt, dafs, wenn man getrocknetes fein geriebenes Jod mit geschmolzenem und dann ebenfalls fein geriebenem salpetersaurem Silberoxyd zusammenbringt, die Masse gelb und neben Joddämpfen wasserfreie Salpetersäure entwickelt wird, welche an der Luft weifse Nebel bildet.

Führt man den Versuch so aus, dafs man in eine kleine Retorte, deren Hals in eine weitere Uförmig gebogene und

durch eine Kältemischung abgekühlte Röhre eingeschliffen ist, das Gemenge von Jod und salpetersaurem Silberoxyd bringt und dasselbe im Wasserbade erwärmt, so erhält man neben sublimirtem Jod auch einzelne Krystalle von wasserfreier Salpetersäure; doch ist mir die Condensation dieser Substanz bisher nicht gut gelungen, da dieselbe bei einer Temperatur von 40° schon zersetzt wird, wobei sich die Röhre mit Dämpfen von Untersalpetersäure füllt. Erwärmt man das Gemenge in der Retorte mit der Spirituslampe, so wird die Reaction sehr heftig, und neben den Dämpfen der Untersalpetersäure sublimirt Jod. Die zurückgebliebene Masse, bestehend aus Jodsilber und jodsaurem Silberoxyd, schmilzt bei stärkerem Erhitzen, und aus letzterer Verbindung entwickelt sich Sauerstoffgas.

Bekanntlich stellte Deville durch die Einwirkung von vollkommen trockenem Chlorgas auf salpetersaures Silberoxyd zuerst die wasserfreie Salpetersäure dar*). H. Rose aber giebt schon an: „dafs das Silberoxyd und einige Salze desselben, *mit Hülfe des Wassers*, vom Chlorgase in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd verwandelt werden, und dafs in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sowohl durch Chlorgas, wie auch durch Chlorwasser eine Fällung von Chlorsilber eintritt" **).

Diese Angabe, welche sich schon in den älteren Ausgaben von H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie findet, scheint aber wenig bekannt zu seyn. Selbst L. Gmelin giebt in seinem Handbuche (4. Auflage, Bd. III, S. 619) die Reaction nicht präcis an, indem er sagt: „Chlor fällt aus Silberlösungen Chlorsilber, doch *meistens* unter gleichzeitiger

*) Ann. chim. phys. [3] XXVIII, 241; diese Annalen LXXIV, 96.

**) Handbuch der analytischen Chemie, 1851, Bd. I, S. 546.

Bildung von unterchlorigsaurem Silberoxyd, welches bald in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd zerfällt".

Das Wasser nimmt aber hierbei an der Reaction keinen Antheil, sondern diese tritt nach derselben Weise ein, wie bei der Einwirkung von Jod auf salpetersaures Silberoxyd, wie sich dieses auch aus folgenden, von meinem Assistenten, Herrn Schenck, ausgeführten Bestimmungen ergiebt.

Chlorwasser, in welchem durch Titriren mit Eisen und übermangansaurem Kali 0,079 pC. Chlor gefunden worden waren, gab bei der Fällung durch salpetersaures Silberoxyd 0,134 Chlorsilber, entsprechend 0,066 pC. Chlor. Rechnet man hierzu den sechsten Theil, welches als chlorsaures Silberoxyd in Lösung blieb, so giebt dieses 0,077 pC. Chlor.

Ueber krystallisirtes mangansaures Kali;

von *Constantin Zwenger*.

Das krystallisirte mangansaure Kali ist bekanntlich von E. Mitscherlich *) genau untersucht und dessen Zusammensetzung nach der Formel MnO_3, KO bestimmt worden. Dieser Chemiker gewann diese Verbindung durch Glühen von gleichen Theilen Kali und Mangansuperoxyd. Das so dargestellte mangansaure Kali gab in wenig Wasser gelöst und vorsichtig vom Bodensatz abgegossen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet „schöne und reine Krystalle von grüner Farbe".

*) Pogg. Ann. XXV, 287.

Ich habe das mangansaure Kali durch Glühen von einem Theil Braunsteinpulver mit drei Theilen Salpeter dargestellt. Beim Abgiefsen der wässerigen, tief grün gefärbten Lösung, die unter der Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt worden war, zeigten sich auf dem Boden der Schale prachtvolle, metallglänzende, ziemlich grofse Krystalle, von eigenthümlicher, schwer zu beschreibender Farbe. Es ist eine Mittelfarbe zwischen tombackbraun und kupferroth, mit einem Stich ins Stahlbraune, ziemlich ähnlich der Farbe, die das unzersetzte Buntkupfererz zeigt. Zugleich bemerkte man noch andere Krystalle von rein grüner Farbe, die krystallisirtes Kalihydrat waren, grün gefärbt durch etwas mangansaures Kali. Die Darstellung dieser Krystalle von mangansaurem Kali wurde mehrmals, und zwar immer mit demselben Erfolg wiederholt. Da es möglich gewesen wäre, dafs der Salpeter irgend einen Einflufs auf die Bildung dieser so ausgezeichneten Krystalle ausgeübt hätte, so wandte ich zuletzt die Methode von Mitscherlich an, aber auch hier erhielt ich dasselbe Resultat. Es ist mir niemals gelungen, das mangansaure Kali in Krystallen von grüner Farbe zu gewinnen.

Die Krystalle sind sehr spröde, härter als Kalkspath, zeigen einen kleinmuscheligen Bruch und geben fein zerrieben ein blaugrünes Pulver. Sie verlieren rasch an der Luft ihren Glanz und werden nach und nach so dunkelgrün, dafs sie beinahe schwarz erscheinen. Der Metallglanz zeigt sich übrigens nicht blofs an der Oberfläche, denn zerbricht man die Krystalle, so sind die Bruchflächen von derselben Farbe und eben so glänzend.

Die Krystalle gehören dem rhombischen Krystallsysteme an und scheinen auch, so weit sich diefs ohne besondere Messung bestimmen läfst, die von Mitscherlich für das mangansaure Kali beschriebene Form zu besitzen, also isomorph mit dem schwefelsauren, selensauren und chromsauren Kali

zu seyn. Die sonstigen Eigenschaften und Reactionen stimmen vollkommen mit denen des mangansauren Kalis überein; sie lösen sich namentlich in Kalilauge, selbst in sehr verdünnter, mit intensiv grüner, und in Wasser unter Zersetzung mit rother Farbe auf.

Zum Zweck der Analyse wurden die reinen und trocknen Krystalle durch Salzsäure zerlegt, das Mangan als Schwefelmangan vermittelst Schwefelammonium gefällt und in der filtrirten Flüssigkeit das Kali durch Eindampfen und Glühen als Chlorkalium bestimmt. Das gefällte Schwefelmangan wurde wieder in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt. Der ausgewaschene und geglühte Niederschlag enthielt das Mangan als Manganoxydoxydul.

I. 0,550 Grm. Substanz gaben 0,417 Grm. Chlorkalium und 0,216 Grm. Manganoxydoxydul.

II. 0,573 Grm. Substanz gaben 0,433 Grm. Chlorkalium und 0,223 Grm. Manganoxydoxydul.

Diese Zahlen auf 100 berechnet, geben :

	I.	II.
Kali	47,89	47,74
Mangan	28,27	28,06
Sauerstoff	23,84	24,20
	100,00	100,00.

Die Formel MnO_3, KO verlangt in 100 Theilen :

1 Aeq.	Kali	590	47,77
1 „	Mangan	345	27,93
3 „	Sauerstoff	300	24,30
		1235	100,00.

Die Analysen wurden von meinem Assistenten, Herrn Eifsfeldt, ausgeführt.

Diese Krystalle von mangansaurem Kali, die, was die Farbe betrifft, so wesentlich verschieden sind von dem von Mitscherlich beschriebenem Salze, haben dessen ungeachtet dieselbe Zusammensetzung.

Untersuchungen über die wolframsauren Salze;

von Dr. *W. Lotz*,
Assistenten am chemischen Laboratorium zu Heidelberg.

Zu den beiden Reihen von wolframsauren Salzen, welche durch die Analysen von Berzelius und Anthon festgestellt zu seyn schienen, nämlich den einfach- und zweifach-wolframsauren Salzen, fügte Margueritte *) durch seine Untersuchung der sauren wolframsauren Alkalien noch drei-, vier-, fünf- und sechsfach-saure Verbindungen hinzu.

Im Jahr 1847 trat Laurent **) mit neuen Ansichten über die wolframsauren Salze hervor. Er fand, dafs die bisherigen Analysen derselben ungenau seyen, und behauptete, dafs es nicht weniger als sechs, durch ihr Verhalten und ihre Sättigungscapacität unterschiedene, sogenannte Typen der Wolframsäure gebe. Ohne für seine Angaben Beweise beizubringen, stellte Laurent für die Salze seiner Typen folgende Formeln auf:

1) wolframs. Salze, WO^4R, 2) isowolframs. Salze, W^2O^7R,
3) metawolframs. „ $W^3O^{10}R$, 4) parawolframs. „ $W^4O^{14}R^2$,
5) homowolframs. „ $W^5O^{16}R$, 6) polywolframs. „ $W^6O^{21}R^3$.

Den ersten Typus bilden die bisherigen neutralen Salze, den vierten die bisherigen zweifach-sauren. Mit Ausnahme des ersten Typus weisen Laurent's Formeln fast sämmtlich Bruchtheile von Atomen auf und werden mit den obigen allgemeinen Formeln nur dadurch in Uebereinstimmung gebracht, dafs ein Theil der Basen als durch Wasser vertreten angenommen wird.

*) Journ. de Pharm. [3] VII, 222 und Ann. de Chim. et de Phys. [3] XVII, 475.

**) Compt. rend. XXV, 538 u. XXIX, 157; ferner Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXI, 54.

Von der bedenklichen Annahme der Bruchtheile von Atomen abgesehen, würde ein Urtheil über die Richtigkeit dieser Formeln nur nach Mittheilung der Analysen, auf welche sie sich stützen, zu gewinnen seyn. Eine solche ist aber bisher nicht erfolgt und steht nun auch kaum mehr zu erwarten. Es schien daher wünschenswerth, die Sache einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, deren von mir erhaltene Ergebnisse ich hier mittheilen will.

Was die Analyse der wolframsauren Salze und zunächst die der Ammoniakverbindungen betrifft, so führte sie Berzelius*) in der Weise aus, dafs er eine gewogene Menge des krystallisirten Salzes in einer Retorte bis zum Rothglühen erhitzte und die entweichenden Wasserdämpfe durch Aetzkali absorbiren liefs. Der Rückstand in der Retorte wurde als Wolframsäure in Rechnung gebracht; die Gewichtszunahme des Kalis gab den Wassergehalt an; das Ammoniak wurde aus dem Verlust gefunden.

Diese Methode bietet drei Fehlerquellen dar:

1) fällt das Gewicht der Wolframsäure etwas zu niedrig aus, weil sie durch den Wasserstoff des Ammoniaks theilweise reducirt wird. Es bildet sich mithin auch

2) mehr Wasser, als in dem Salze enthalten ist,

3) absorbirt das Kali Ammoniak, so dafs der Wassergehalt scheinbar noch mehr vergröfsert wird.

Wie sehr sich daher auch diese Methode durch ihre Einfachheit empfiehlt, so mufs sie doch verworfen werden, wenn man genaue Resultate erhalten will. Zu dem Ende habe ich folgenden Weg eingeschlagen.

Die Wolframsäure wurde durch vorsichtiges Erhitzen des Salzes in einem bedeckten Platintiegel und nachheriges heftiges Glühen bei Zutritt der Luft bestimmt. Um den Gehalt

*) Ann. de Chim. et de Phys. XVII, 13.

der Salze an Ammoniak zu finden, destillirte ich sie mit einer Auflösung von Aetzkali, liefs das Ammoniak durch sehr verdünnte salmiakfreie Salzsäure absorbiren und bestimmte es als Ammoniumplatinchlorid. Der Wassergehalt ergab sich nach Bestimmung der Wolframsäure und des Ammoniumoxyds aus dem Verlust.

Als Rohmaterial für die Darstellung des wolframsauren Ammoniumoxyds, welches den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildet, diente Wolfram von Zinnwald. Zehn Pfund dieses Minerals, das von Quarz und Glimmer möglichst gereinigt war, wurden fein gepulvert und mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure in der Wärme digerirt. Die erhaltene Wolframsäure wurde durch Decantiren mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, ausgewaschen und in mäfsig concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Die Auflösung, welche man nach dem Abfiltriren vom ungelösten Rückstand erhält, ist durch Eisenoxyd gelb gefärbt. Durch Abdampfen bei gelinder Wärme erhält man wolframsaures Ammoniak in schönen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein und farblos erhalten werden können. Die abgegossene Mutterlauge liefert bei weiterem Abdampfen noch mehrmals neue Krystallisationen derselben Art. Wenn sich endlich das Eisenoxyd in der Flüssigkeit sehr concentrirt hat, so krystallisirt selbst in der Wärme (bei etwa 30 bis 40° C.), weit früher schon bei gewöhnlicher Temperatur, ein gelbes warzenförmiges Salz, wie es scheint, ein Doppelsalz von Ammoniumoxyd und Eisenoxyd.

Dampft man den Rest der Flüssigkeit zur Trockenheit ab, so erhält man beim Anrühren des Rückstands mit Wasser eine braune Auflösung, in welcher weder Chlorwasserstoffsäure noch ätzende Alkalien eine Fällung hervorbringen. Erst bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure entsteht ein weifser

Niederschlag, der wahrscheinlich eine neue Modification der Wolframsäure ist. Er löst sich in Wasser leicht auf, wird aber beim Glühen gelb und unlöslich.

Ich gehe nun zur Beschreibung der einzelnen Salze über.

Wolframsaures Ammoniumoxyd. — Die Darstellung dieses Salzes habe ich eben angegeben und bemerke hier nur noch, dafs sowohl bei der Darstellung als beim Umkrystallisiren etwas freies Ammoniak zu der Auflösung hinzugesetzt wurde.

Berzelius giebt für diese Verbindung die Formel $\dot{A}m\ddot{W}^3 + \dot{H}$, und seine spätere Analyse *) stimmt damit sehr gut überein. Dagegen erhielt Anthon **) ein abweichendes Resultat :

	Berechnet nach d. Formel	Gefunden	
	$\dot{A}m\ddot{W}^3 + \dot{H}$	Berzelius	Anthon
Wolframsäure ***)	86,89	87,000	87,00
Ammoniumoxyd	9,74	9,738	9,18
Wasser	3,37	3,362	3,82
	100,00	100,000	100,00.

Auf die frühere Analyse von Berzelius komme ich unten zurück. Laurent †) stellt für mehrere zum „*Type paratungstique*“ gehörige Ammoniaksalze Formeln auf. Davon bezieht sich, wie es scheint, auf dieses Salz die folgende : $W^4O^{14}Am^{\frac{1}{2}}H^{\frac{3}{2}} + 3$ aq. Mit ganzen Atomen geschrieben wird sie $= \dot{A}m^5\ddot{W}^{12} + 10\ \dot{H}$. Meine Analysen führen zu einer einfacheren Zusammensetzung :

I. 1,7033 Grm. lufttrockenes Salz gaben 1,1831 Grm. $AmCl + PtCl^2$, welche 0,13796 Äm entsprechen. 0,6028 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,5180 $\ddot{W}$.

*) Ann. de Chim. et de Phys. XVII, 13.

**) Journ. f. pract. Chem. VIII, 399.

***) W = 1150,75.

†) Compt. rend. XXIX, 157.

II. 2,015 Grm. Salz von einer andern Krystallisation gaben 1,3877 AmCl + $PtCl^2$ = 0,1618 Ȧm. 0,7001 Grm. desselben Salzes gaben 0,6026 $\ddot{W}$.

III. 1,2868 Grm. Salz gaben 1,1065 $\ddot{W}$. Die Ammoniakbestimmung ging verloren.

Diese Analysen führen zu der Formel $Ȧm^3\ddot{W}^7 + 6\,\dot{H}$. Der folgenden Zusammenstellung setze ich der Vergleichung wegen den nach Laurent's Formel berechneten Procentgehalt bei :

	Berechnet nach der Formel :		Gefunden		
	$Ȧm^3\ddot{W}^{12} + 10\dot{H}$	$Ȧm^3\ddot{W}^7 + 6\dot{H}$	I.	II.	III.
$\ddot{W}$	86,36	86,02	85,93	86,07	85,99
Ȧm	8,06	8,26	8,10	8,03	—
$\dot{H}$	5,58	5,72	5,97	5,90	—
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Eine vierte Analyse, die mit einem auf ganz verschiedene Weise dargestellten Salze vorgenommen wurde, gab dasselbe Resultat (s. u.). Das gleichfalls in Nadeln krystallisirte Ammoniaksalz, welches Kerndt*) krystallometrisch bestimmt hat — nach seinen Winkelmessungen gehört es in das triklinoëdrische System — verlor beim Glühen 14,113 bis 14,325 pC. am Gewicht, also fast genau so viel als das meinige.

Auf den ersten Blick scheint die gefundene Zusammensetzung sehr ungewöhnlich. Das auffallende derselben verschwindet jedoch, wenn man die Verbindung als Doppelsalz betrachtet :

$$= 2\,Ȧm\ddot{W}^2 + Ȧm\ddot{W}^3 + 6\,\dot{H}.$$

Eine ähnliche Verbindung bildet nach Svanberg und Struve**) die der Wolframsäure in ihren Verbindungsver-

*) Journ. f. pract. Chem. XLI, 190.

**) Daselbst XLIV, 257.

hältnissen so ähnliche Molybdänsäure. Die genannten Chemiker geben dieser Verbindung die Formel:

$$\dot{Am}\ddot{Mo}^3 + \dot{Am}\ddot{Mo}^3 + 3\dot{H},$$

haben jedoch nur den Säuregehalt bestimmt, der zur sicheren Feststellung der Zusammensetzung unmöglich genügen kann.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das wolframsaure Ammoniak völlig unveränderlich. Bei 100° verliert es, ohne zu zerfallen, einen Theil seines Krystallwassers, und beim Glühen bleibt gelbe Wolframsäure von der Form des Salzes zurück. 3,2732 Grm. der über Chlorcalcium getrockneten Verbindung verloren im Wasserbade 0,1272 Grm. oder 3,89 pC. Wasser. 1,2544 Grm. verloren 0,0474 Grm. = 3,78 pC. Dieser Verlust entspricht vier Atomen Wasser, welche nach der Berechnung 3,81 pC. betragen.

Das Salz löst sich in Wasser sehr schwierig und langsam auf. Wenn man es nicht pulvert und unter Erhitzen fortwährend mit dem Wasser umrührt, so scheint es fast unlöslich zu seyn. 5,2911 Grm. einer bei + 10°,7 C. gesättigten Auflösung gaben nach dem Abdampfen und Trocknen im Wasserbade 0,1865 Grm. des Salzes $\dot{Am}^3\ddot{W}^7 + 2\dot{H}$ und nach dem Glühen 0,169 Grm. $\ddot{W}$. 1,9352 Grm. einer im Sieden gesättigten Auflösung gaben 0,2743 Grm. Salz und 0,2450 Grm. $\ddot{W}$. Im Mittel löst sich demnach 1 Theil der Verbindung $\dot{Am}^3\ddot{W}^7 + 6\dot{H}$ bei + 10°,7 in 26,1, beim Sieden in 5,8 Theilen Wasser auf. Beim Kochen der wässerigen Lösung entweicht Ammoniak, und es entsteht eine neue, viel leichter lösliche Verbindung, welche ich unten ausführlich beschreiben werde. Die Bestimmung der Auflöslichkeit des Salzes $\dot{Am}^3\ddot{W}^7$ macht daher keinen Anspruch auf Genauigkeit.

Eine gemischte Lösung von wolframsaurem Ammoniak und Kaliumeisencyanür wird auf Zusatz einer Säure tief rothbraun und überschüssige Säure bewirkt eine voluminöse flockige, dem Eisenoxydhydrat ähnliche Fällung. Sie ist in

Wasser löslich, wird aber durch Salzsäure wieder daraus niedergeschlagen. Nach dem vollständigen Auswaschen mit saurem Wasser im Wasserbade getrocknet, löst sie sich zuerst zu einer dunkeln Flüssigkeit auf und gesteht bei weiterem Abdampfen zu einer gallertartigen Masse. Diese wird nachher rissig und zerfällt zuletzt zu schwarzen harzähnlichen Stückchen. Während des Trocknens entweicht Blausäure, zuletzt auch Salzsäure. Eine Analyse, zu dem Zweck angestellt, das Atomverhältnifs der in der Verbindung enthaltenen Metalle zu bestimmen, gab in 0,2956 Grm. Substanz 0,1907 $\dot{W}$ (= 0,1513 W), 0,0288 $\dot{F}e$ (= 0,0202 Fe) und 0,0048 $\dot{K}\tilde{S}$ (= 0,0026 K). Fe : W = 5 : 8 Atomen.

Läfst man die Auflösung des wolframsauren Ammoniumoxyds nicht bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur, sondern in der Wärme verdampfen, so setzen sich durchaus keine Nadeln daraus ab. Dagegen entstehen nun kleine, dem Anscheine nach in das triklinoëdrische System gehörige Krystalle, die durchsichtig sind und lebhaften Glasglanz besitzen. Berzelius hielt sie mit den Nadeln für gleich zusammengesetzt; Laurent gab ihnen die Formel $W^4O^{14}Am^{\frac{1}{2}}H^{\frac{3}{2}}$ + aq.; nach meinen Versuchen sind sie =

$$2\ \dot{A}m\dot{W}^3 + \dot{A}m\dot{W}^8 + 3\ \dot{H}.$$

I. 0,9574 Grm. Substanz gaben 0,8476 Grm. $\dot{W}$. 2,9655 Grm. lieferten 2,1175 AmCl + $PtCl^2$, entsprechend 0,2469 $\dot{A}m$.

II. 1,3232 Grm. verloren bei 100° 0,0285 Grm. $\dot{H}$. 1,2779 Grm. dieses bei 100° getrockneten Salzes wogen nach dem Glühen 1,1552.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
7 Ẅ	10155,25	88,56	88,53	88,50
3 Àm	974,94	8,50	8,33	—
3 Ḣ	337,44	2,94	3,14	—
	11467,63	100,00	100,00.	

Bei 100° entweichen 2 Atome Wasser, nach der Berechnung 1,96 pC., nach dem Versuch 2,15 pC.

Löst man dieses Salz in Wasser auf und läfst bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren, so schiefst es wieder in Nadeln an, die 6 Atome Ḣ enthalten.

Dieselbe Verbindung hat, wie es scheint, Berzelius zu seiner ersten Analyse angewandt. Er fand darin Ẅ 88,8, Àm 8,61 (aus 5,63 NH^3 berechnet), Ḣ 2,59.

Wöhler und Anthon geben an, man könne wolframsaures Ammoniak durch Vermischen der heifsen Auflösungen von einem einfach-wolframsauren Alkali und von Chlorammonium darstellen, wogegen Laurent bemerkt, dafs man auf diese Weise nur ein Doppelsalz erhalte. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich zwei Versuche angestellt.

Erster Versuch. Concentrirte warme Auflösungen von einfach-wolframsaurem Natron und Chlorammonium wurden in dem Verhältnifs gemischt, dafs auf 1 Atom ṄaẄ etwas mehr als 1 Atom AmCl vorhanden war. Die erhaltenen Krystalle wurden, nach dem Abfiltriren und Auspressen zwischen Löschpapier, umkrystallisirt, die entstandenen weifsen perlmutterglänzenden Schuppen mit kaltem Wasser gewaschen, von Neuem ausgepreſst und nach dem Trocknen zur Analyse verwandt.

I. 0,7649 Grm. Substanz gaben 0,6637 Glührückstand und 0,6393 Ẅ, die jedoch etwa 2 pC. S̈i enthielt. 1,5407

Grm. lieferten 0,8361 AmCl + $PtCl^2$, entsprechend 0,0975 Àm. 0,7710 Grm. gaben über Schwefelsäure 0,7408 lufttrockene Verbindung.

II. 1,0362 Grm. Salz von einem andern Zustand der Trockenheit gaben 0,8953 Glührückstand. 0,7688 Grm. desselben Salzes gaben 0,4127 AmCl + $PtCl^2$ = 0,0481 Àm.

Diese Zahlen entsprechen annäherungsweise der Formel:

$$2\,\text{Àm}\ddot{W}^3 + \dot{N}a\ddot{W}^3.$$

	Berechnet			Gefunden	
				I.	II.
7 $\ddot{W}$	10155,25	90,71	94,19	89,77	93,24
$\dot{N}a$	389,73	3,48		3,43	
2 Àm	649,96	5,81		6,80	6,76
	11194,94	100,00		100,00	100,00.

Der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes wurde = 3,11 pC. gefunden. Für 3 Atome $\dot{H}$ berechnen sich 2,93 pC.

Nimmt man die aufgestellte Formel als richtig an, so erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung:

$$7\,\dot{N}a\ddot{W} + 6\,\text{AmCl} = \text{Ám}^2\dot{N}a\ddot{W}^7 + 6\,\text{NaCl} + 4\,\text{Ám}.$$

Zweiter Versuch. Die Auflösung von 1 Atom $\dot{N}a\ddot{W}$ wurde in die siedende Lösung von 2 Atomen AmCl gegossen. Unter heftiger Entwickelung von Ammoniakgas schieden sich sogleich schuppige perlmutterglänzende Krystalle ab, welche durch Waschen mit kaltem Wasser, Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt wurden.

0,5968 Grm. Substanz gaben 0,5153 Glührückstand und 0,5042 $\ddot{W}$. 2,4801 Grm. gaben 1,3438 AmCl + $PtCl^2$, entsprechend 0,1567 Àm. 0,6210 Grm. wogen nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,5915.

Diese Zahlen geben die Formel:

$$\dot{N}a^3\ddot{W}^7 + 4\,\text{Àm}^3\ddot{W}^7 + 14\,\dot{H}.$$

	Berechnet	Gefunden
35 $\dot{W}$	88,43	88,70
3 $\dot{N}a$	2,04	1,95
12 $\dot{A}m$	6,79	6,63
14 $\dot{H}$	2,74	2,72
	100,00	100,00.

Aus diesen beiden Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dafs auf dem angegebenen Wege kein natronfreies Salz zu erhalten ist.

In dem so eben beschriebenen Salze ist die Verbindung $\dot{N}a^3\dot{W}^7 = 2\,\dot{N}a\dot{W}^2 + \dot{N}a\dot{W}^3$ als Bestandtheil angenommen. Es drängt sich daher die Frage auf, ob dieselbe für sich darstellbar sey. Es ist von vorn herein wahrscheinlich, dafs die Zusammensetzung des sauren Natron- und Kalisalzes der des Ammoniaksalzes entsprechen werde. In der That stimmen die Analysen dieser beiden Salze, die von Anthon *) herrühren, weit besser mit der Formel $\dot{R}^3\dot{W}^7$ als mit $\dot{R}\dot{W}^2$ überein :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel	
			$\dot{K}^3\dot{W}^7 + 7\,\dot{H}$	$\dot{K}\dot{W}^2 + 2\,\dot{H}$
$\dot{W}$	80	79,5	79,91	78,64
$\dot{K}$	14	14,5	13,90	15,46
$\dot{H}$	6	6,0	6,19	5,90
	100	100,0	100,00	100,00.
	Mittel aus 4 Analysen		$\dot{N}a^3\dot{W}^7 + 14\dot{H}$	$\dot{N}a\dot{W}^2 + 4\,\dot{H}$
$\dot{W}$	79		78,73	78,14
$\dot{N}a$	9		9,06	10,18
$\dot{H}$	12		12,21	11,72
	100		100,00	100,00.

*) a. a. O.

Aufserdem spricht für die aufgestellte Formel die Analogie mit der Molybdänsäure. Svanberg und Struve*) konnten kein Kalisalz, $\dot{K}\ddot{M}o^3$, darstellen. Dagegen erhielten sie die Verbindung $3\,\dot{K}\ddot{M}o^3 + \dot{K}\ddot{M}o^3 + 6\,\dot{H}$, deren Formel der unserigen ganz analog ist. Mit Natron stellten sie das zweifach- und das dreifach-molybdänsaure Salz dar, welche, wie Zenker**) gezeigt hat, mit einander verbunden dasjenige Natronsalz darstellen, welches die gröfsten und schönsten Krystalle bildet und von Berzelius für das neutrale Salz gehalten wurde. Die von Zenker gefundene Zusammensetzung kommt der Formel $2\,\dot{N}a\ddot{M}o^3 + \dot{N}a\ddot{M}o^3 + 21\,\dot{H}$ am nächsten (nicht $3\,\dot{N}a\ddot{M}o^3 + \dot{N}a\ddot{M}o^3 + 28\,\dot{H}$).

Die folgenden Salze werden durch doppelte Zersetzung des in Nadeln krystallisirten wolframsauren Ammoniumoxydes mit neutralen Metallsalzen erhalten. Einige davon sind krystallinisch, wie das Zinkoxydoppelsalz; andere sind terpentinartig, wie die Thonerde- und Nickeloxydulverbindung; die meisten dagegen bilden pulverförmige Niederschläge. Letztere haben die Eigenschaft, mit reinem Wasser eine milchähnliche Flüssigkeit zu bilden, welche selbst nach mehreren Wochen nicht klar wird. Versucht man dieselbe abzufiltriren, so geht sie trübe durch das Filtrum, welches sich rasch verstopft und die Flüssigkeit nur äufserst langsam durchläfst. Um daher diese Salze mit Sicherheit rein zu erhalten, mufs man sie durch Decantiren auswaschen, was mit grofsem Verlust an Material verbunden ist.

Alle diese Salze lösen sich frisch gefällt auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure in sehr wenig Wasser auf, wie

---

*) Journ. f. pract. Chem. XLIV, 257.

**) Daselbst LVIII, 489.

diefs bereits Laurent beobachtet hat. Die Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit in der Regel zu einer steifen gelblichweifsen Gallerte. Salzsäure zeigt ein ähnliches Verhalten. Abweichend verhalten sich das Bleioxyd-, das Silberoxyd- und das Quecksilberoxydulsalz, welche sich in salpetersäurehaltigem Wasser nicht auflösen. Der wahrscheinliche Grund dieses Verhaltens wird sich unten ergeben. Diese Salze enthalten sämmtlich Wasser. Nach dem Glühen sind die meisten schwefelgelb und färben sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkelgelb.

Wolframsaure Baryterde. — Sie bildet einen weifsen pulverförmigen Niederschlag und schmilzt in heftiger Glühhitze zu einer harten blasigen Masse zusammen, deren Höhlungen sich unter der Loupe mit kleinen glänzenden Krystallen bekleidet zeigen.

I. 1,3768 Grm. geglühten Salzes gaben 0,4476 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,2937 Ba.

II. 0,9889 Grm. gaben 0,3164 $\dot{Ba}\ddot{S}$, entsprechend 0,2079 Ba.

	Berechnet		Gefunden	
7 $\ddot{W}$	10155,25	77,99	—	—
3 Ba	2865,87	22,01	21,33	21,02
	13021,12	100,00.		

0,4958 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Salzes wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,4795 Grm. 0,4745 Grm. bei 100° getrockneten Salzes wogen nach dem Glühen 0,4586. 0,6533 Grm. wogen geglüht 0,6313. Das lufttrockne Salz enthält demnach 8 At. $\dot{H}$, von welchen es bei 100° 4 At. verliert :

	Berechnet		Gefunden	
$\dot{Ba}^3\ddot{W}^7$	13021,12	93,54	93,47	—
4 $\dot{H}$	449,92	3,23	3,24	3,26
4 $\dot{H}$	449,92	3,23	3,29	—
	13920,96	100,00	100,00.	

Wolframsaure Strontianerde bildet einen weifsen pulverigen Niederschlag, der zu einer harten Masse zusammentrocknet und beim Erhitzen bis zum Rothglühen von einer Feuererscheinung durchfahren wird. Nach dem vollständigen Auswaschen enthält er noch Ammoniak.

0,8771 Grm. geglühten Salzes, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, gaben 0,1924 ṠrC̈, die beim Auflösen 0,0106 Ẅ zurückliefsen. Wenn letztere mit 0,0047 Grm. Ṡr zu ṠrẄ verbunden waren, so enthalten erstere 0,1244 Ṡr.

0,9933 Grm. in gelinder Wärme getrockneten Salzes gaben 0,8766 Glührückstand. 1,9025 Grm. derselben Substanz gaben 0,0950 AmCl+PtCl², entsprechend 0,0111 Ám. 0,4627 Grm. wogen, bei 100° getrocknet, 0,4276. Hiervon 0,3989 wogen geglüht 0,3799.

Diese Zahlen geben für die wasserfreie Verbindung :

			Sauerstoff	Verhältnifs
Ẅ	82,72		17,52	7
Ṡr	14,62	2,26	2,46	0,98.
Ám	0,66	0,20		

Mit Vernachlässigung des Ammoniaks ergiebt sich die Formel Ṡr³Ẅ⁷, welche in 100 Theilen verlangt :

Ẅ	10155,25	83,98
Ṡr	1937,79	16,02
	12093,04	100,00.

Der Glühverlust der bei 100° getrockneten Verbindung betrug 4,76 pC. Zieht man hiervon 0,63 pC. für Àm ab, so ergiebt sich ein Wassergehalt von 4,13 pC. Die Rechnung ergiebt 3,59 pC. für 4 At., 4,44 pC. für 5 At. Ḣ in der *ammoniakfreien* Verbindung.

Wolframsaures Magnesia-Ammoniumoxyd. — Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia erzeugt in wolframsaurem Ammoniak keinen Niederschlag. Vermischt man die heifsen concentrirten Auflösungen beider Salze, so entstehen nach

einiger Zeit kleine weifse perlmutterglänzende Krystalle mit rhombischen Flächen. Sie sind in Wasser sehr schwer löslich, lassen sich aber durch Umkrystallisiren reinigen.

1,173 Grm. Substanz gaben 0,2463 AmCl + $PtCl^2$, entsprechend 0,0287 Ám. 0,7217 Grm. liefsen geglüht 0,6333 wolframsaure Magnesia zurück. Aus letzterer zog Salpetersäure 0,0324 Mg aus, und die rückständige gelbe Masse gab beim Kochen mit Kali weitere 0,0033 Mg.

0,6638 Grm. wogen, über Schwefelsäure getrocknet, 0,6609. 0,6529 Grm. dieses lufttrockenen Salzes gaben 0,5735 Glührückstand, aus dem 0,0658 $Mg^2\ddot{P}$ erhalten wurden.

Diese Zahlen führen zu der Formel 2 $\dot{M}g\ddot{W}^2$ + $\dot{A}m\ddot{W}^2$ + 10 Ḣ :

	Berechnet			Gefunden			
				I.	II.	Mittel	
7 $\ddot{W}$	10155,25	83,78	88,04	83,16	84,14	83,65	87,98
2 Mg	516,28	4,26		4,97	3,70	4,33	
1 Am	324,98	2,68		2,46	—	2,46	
10 Ḣ	1124,80	9,28		9,41	—	9,41	
	12121,31	100,00		100,00		99,85.	

Wolframsaures Zinkoxyd - Ammoniumoxyd wird durch doppelte Zersetzung in kleinen schneeweifsen Nädelchen erhalten, ist in kochendem Wasser etwas löslich, in wolframsaurem Ammoniak, schwefelsaurem Zinkoxyd, ferner in Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure leicht löslich.

I. 1,5904 Grm., über Chlorcalcium getrocknet, gaben 1,3703 Glührückstand = 86,16 pC. Aus 0,8173 Grm. geglühter Substanz wurde das Zink als ZnS abgeschieden und durch heftiges Glühen bei Zutritt der Luft in Żn verwandelt, welches 0,0754 wog. Chlorbarium fällte daraus 0,0041 $\dot{B}a\ddot{S}$, entsprechend 0,0014 $\ddot{S}$, welche vom Żn abgezogen, dessen Gewicht = 0,074 ergeben.

II. 0,1984 Grm. von an der Luft getrocknetem Salze lieferten 0,1687 Glührückstand = 85,16 pC. 0,6724 Grm. gaben 0,1459 AmCl + $PtCl^2$ = 0,017 Àm oder 2,53 pC. Auf 86,16 pC. Rückstand (s. I.) berechnen sich 2,56 pC. Àm. 0,7228 Grm., über Chlorcalcium getrocknet, gaben bei 100° 0,0497 Ḣ ab.

Nach diesen Zahlen ist die Formel diese: $2\,\dot{Z}n\ddot{W}^2 + \grave{A}m\ddot{W}^3 + 13\,\dot{H}$:

	Berechnet			Gefunden	
7 Ẅ	10155,25	78,38	86,20	78,36	86,16
2 Żn	1013,18	7,82		7,80	
1 Àm	324,98	2,51		2,56	
13 Ḣ	1462,24	11,29		11,28	
	12955,65	100,00		100,00.	

Bei 100° verliert das Salz 8 At. Ḣ, die nach der Berechnung 6,94 pC. betragen. Der Versuch gab 6,88 pC.

Wolframsaures Cadmiumoxyd - Ammoniumoxyd ist ein voluminöser weifser Niederschlag, der beim Erhitzen grau, hierauf orangegelb und beim Erkalten lichtgelb wird.

0,3209 Grm. an der Luft getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,2795 Rückstand, der mit ṄaČ geschmolzen 0,0441 reines Ċd lieferte. 0,8145 Grm. gaben 0,1011 AmCl + $PtCl^2$, entsprechend 0,0118 Àm.

0,4601 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° 0,0076 Ḣ. 0,44154 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,0257 Glühverlust.

	Berechnet			Gefunden	
7 Ẅ	10155,25	77,82		78,05	
½ Ċd	1912,24	14,65		14,62	
½ Àm	194,99	1,49	7,52	1,54	7,33
7 Ḣ	787,36	6,03		—	
	13049,84	99,99.			

Bei 100° entweichen 2 At. Ḣ, berechnet 1,72 pC., gefunden 1,65 pC. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel : $\dot{A}m^3\ddot{W}^7 + 4\,\dot{C}d^3\ddot{W}^7 + 35\,\dot{H}$.

Wolframsaures Manganoxydul ist ein schleimiger Niederschlag von weifser Farbe mit einem Stich ins Gelbe, und wird beim Glühen strohgelb.

0,7782 Grm. geglühten Salzes gaben 0,0955 $\dot{M}n\ddot{M}n$ = 0,0888 Ṁn.

Diefs entspricht der Formel : $2\,\dot{M}n\ddot{W}^2 + \dot{M}n\ddot{W}^3$:

	Berechnet		Gefunden
7 Ẅ	10155,25	88,39	—
3 Ṁn	1334,05	11,61	11,42
	11489,30	100,00.	

0,5017 Grm. Substanz von einer andern Darstellung, über Schwefelsäure getrocknet, wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,4877. Davon 0,4737 Grm. wogen geglüht 0,4413. Der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes betrug also 9,44 pC., und bei 100° gingen 2,79 pC. verloren. Für 11 und 3 At. Ḣ berechnen sich 9,72 und 2,65 pC.

Wolframsaures Nickeloxydul. — Tropft man eine Auflösung von wolframsaurem Ammoniak in schwefelsaures Nickeloxydul, so entsteht ein lichtgrüner Niederschlag, der sich in der übrigen Flüssigkeit sogleich wieder auflöst. Erst wenn mehr von dem Ammoniaksalz hinzugesetzt wird, bleibt der Niederschlag ungelöst und vereinigt sich zu terpentinähnlichen Klumpen von hellgrüner Farbe, perlmutterartigem Glanz und aufserordentlicher Elasticität. Die von Anthon gefundene Zusammensetzung entspricht der Formel :

$2\,\dot{N}i\ddot{W}^2 + \dot{N}i\ddot{W}^3$:

	Berechnet		Gefunden
7 Ẅ	10155,25	87,82	87,5
3 Ṅi	1407,99	12,18	12,5
	11563,24	100,00	100,0.

Der Wassergehalt beträgt nach Anthon 12 pC. Dieſs entspricht 14 At. Ḣ, welche 11,99 pC. erfordern.

Wolframsaures Bleioxyd bildet einen weifsen flockigen Niederschlag, der nachher pulverig wird, ist unlöslich in Wasser, auch auf Zusatz von sehr wenig Salpetersäure, unlöslich in wolframsaurem Ammoniak und in salpetersaurem Bleioxyd, löslich in ätzendem Natron und in kochender Phosphorsäure.

I. 1,4968 Grm. über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0722 Ḣ. 0,5639 Grm., bei 100° getrocknet, wogen nach dem Glühen 0,5488 Grm. Aus letzteren zog Salpetersäure 0,1552 Ṗb aus, die eine unbedeutende Menge Ẅ enthielten. Aus der bei der Behandlung mit Salpetersäure zurückgebliebenen gelben Masse wurden noch 0,0144 ṖbS̈ (= 0,0106) Ṗb) erhalten.

II. 0,8248 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0,3325 ṖbS̈, welche 0,2447 Pb enthalten.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	Berzelius
7 Ẅ	10155,25	70,82	—	—	—
3 Ṗb	4183,93	29,18	30,21	29,66	28,5
	14339,18	100,00.			

Die Formel ṖbẄ² würde 32,49 pC. Ṗb erfordern.

Die Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes wird ausgedrückt durch die Formel 2 ṖbẄ² + ṖbẄ³ + 10 Ḣ. Der Wassergehalt beträgt nach der Berechnung 7,27, nach dem Versuch 7,37 pC. Davon gehen bei 100° 7 Atome, berechnet 5,09, gefunden 4,82 pC., fort.

Wolframsaure Thonerde ist ein weifser käsiger Niederschlag, der sich zu harzähnlichen Klumpen vereinigt und nach dem Trocknen eine glasähnliche Masse mit ausgezeichnet

muschligem Bruche bildet. In einer Auflösung von Alaun ist sie löslich.

I. 0,3672 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Glühen 0,0319 Ḣ ab und Salpetersäure zog daraus 0,0232 Ä̇l aus, mit Zurücklassung von 0,3107 Ẅ.

II. 0,2191 Grm. geglühten Salzes von einer andern Bereitung gaben mit Ṅa C̈ geschmolzen, nach dem Fällen der Ẅ mittelst Salzsäure, 0,0124 Grm. Ä̇l.

		Berechnet		Gefunden	
7 Ẅ	10155,25	94,06	92,66	—
Ä̇l	641,80	5,94	6,92	5,66
	10797,05	100,00	99,58.	

Das bei 100° getrocknete Salz enthält nach zwei Versuchen 8,69 und 8,42 pC. Ḣ. Für 9 Atome verlangt die Berechnung 8,57 pC.

Neutrale wolframsaure Thonerde, ein weifser flockiger Niederschlag, ist unlöslich in Wasser und Ṅa Ẅ, leicht löslich in Alaun, auch in Natron, Ammoniak, Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure.

0,1541 Grm. bei 100° getrockneten Salzes verloren beim Glühen 0,0182 Ḣ = 11,81 pC. Für 6 Atome Ḣ berechnen sich 11,91 pC. Die Analyse gab aber einen viel zu bedeutenden Ueberschufs an Thonerde, als dafs diefs Resultat als sicher anzunehmen wäre.

Wolframsaures Chromoxyd, ein pulveriger Niederschlag von hellgraugrüner Farbe, wurde durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes mit einer Auflösung des sublimirten Chromchlorids erhalten. Es ist unlöslich in Wasser und wolframsaurem Ammoniak, löslich in Chromchlorid. Nach dem Glühen hat es eine strohgelbe Farbe, mit einem Stich in das Grüne.

Da die Gewichtsanalysen dieses Salzes keine übereinstimmenden Resultate gaben, so bediente ich mich der Maßsanalyse nach der Bunsen'schen Methode *).

Schmilzt man wolframsaures Chromoxyd etwa 20 Minuten bei Zutritt der Luft mit kohlensaurem Natron, so löst sich außer der Wolframsäure alles Chrom als Chromsäure auf, und es läßt sich alsdann aus der Menge des Jods, welches das durch Kochen mit Salzsäure entwickelte Chlor in einer Auflösung von Jodkalium aus letzterem freimacht, die Menge des Chromoxyds berechnen nach der Proportion :

$$a\,(nt - t_1) : x = 3\,J : \dot{C}r,$$

woraus sich ergiebt :

$$x = \frac{\dot{C}r}{3\,J}\,a\,(nt - t_1).$$

Ist A das Gewicht der angewandten Substanz, so ist der Procentgehalt derselben an Chromoxyd,

$$p = \frac{100\,\dot{C}r}{3\,J}\,\frac{a}{A}\,(nt - t_1).$$

Die Analyse gab folgende Zahlen : A = 0,1543; a = 0,002639; n = 1; t = 71,1; t_1 = 44,0; mithin p = 9,45. Die Formel $\dot{C}r\dot{W}^7$ verlangt 8,72 pC. $\dot{C}r$. 0,2335 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0188 (8,05 pC.). 0,2495 Grm. gaben 0,0201 (8,06 pC.) Glühverlust. Für 9 Atome $\dot{H}$ berechnen sich 8,34 pC.

Neutrales wolframsaures Chromoxyd bildet einen hellgrünen Niederschlag, der in Chromchlorid, Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure löslich ist, beim Glühen Wasser verliert und eine gelbliche graue Farbe annimmt.

0,154 Grm. geglühte Substanz gaben bei der volumetrischen Bestimmung folgende Werthe : A = 0,154; a =

*) Diese Annalen LXXXVI, 265.

0,002639; n = 2; t = 55,8; t, = 55,4, woraus folgt p = 19,64. Die Formel $\dot{G}rW^3$ erfordert 18,23 pC. $\dot{G}r$.

0,1965 Grm. Substanz, über Chlorcalcium getrocknet, verloren beim Glühen 0,0416 $\dot{H}$ oder 21,27 pC. 0,0996 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0103 $\dot{H}$. Für 13 und 7 Atome $\dot{H}$ berechnen sich 21,55 und 11,62 pC., während der Versuch 21,27 und 12,19 pC. gab.

Wolframsaures Eisenoxyd ist ein isabellgelbes Pulver, welches sich in Eisenchlorid leicht, schon in der Kälte, und in wolframsaurem Ammoniak beim Kochen auflöst. Nach dem Trocknen bei 100° bildet es eine harte gelbe Masse und ist nach dem Glühen von zimmtbrauner Farbe.

I. 0,8136 Grm. bei 100° getrockneter Verbindung gaben 0,0505 Grm. Wasser. 0,7511 Grm. wasserfreier Substanz gaben nach dem Digeriren mit Salzsäure, danach mit Schwefelammonium 0,6628 $\ddot{W}$ und 0,0909 $\dot{F}e$.

II. 0,3255 Grm. Salz von einer andern Darstellung, bei 100° getrocknet, gaben beim Glühen 0,3053 Rückstand, woraus durch Schmelzen mit $\dot{N}a\ddot{C}$, Auflösen des Eisenoxyds in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak 0,0358 $\dot{F}e$ erhalten wurden.

	I.	II.
$\ddot{W}$	82,77	82,79
$\dot{F}e$	11,36	11,00
$\dot{H}$	6,21	6,21
	100,34	100,00.

Diese Analysen gestatten keine Berechnung. Der Sauerstoffgehalt von $\dot{F}e$ und $\ddot{W}$ verhält sich in I = 1 : 5,03, in II = 1 : 5,48. Ich habe mich überzeugt, dafs das Salz frei von Chlor war.

Wolframsaures Zinnoxyd. — Eine Lösung von wolframsaurem Ammoniak bewirkt in Ammoniumzinnchlorid eine flockige weifse Fällung, die sich nicht in dem Ammoniak-,

wohl aber in dem Zinnsalz, sowie in Phosphor-, Oxal- und Weinsäure auflöst.

Die Analyse derselben gelang weder durch Erhitzen mit Salmiak, um das Zinn zu verflüchtigen, noch durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff in phosphorsaurer Lösung, um es als Schwefelmetall zu fällen. Im ersteren Falle verflüchtigte sich Wolfram, im letzteren wurde es zum Theil mit dem Zinn gefällt. Ich blieb endlich bei einer indirecten Methode der Analyse stehen, nach der aus dem Gewicht der Kohlensäure, welche die Verbindung beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron austrieb, die Zusammensetzung berechnet wurde. Sie gründet sich auf den Umstand, dafs Wolframsäure und Zinnoxyd aus kohlensaurem Natron je ein Atom Kohlensäure austreiben, wie folgende Versuche beweisen. 0,2203 Grm. $\dot{W}$ trieben 0,0427, und 0,1655 $\dot{S}n$ trieben 0,0491 $\dot{C}$ aus. Die berechneten Gewichte sind 0,2251 $\dot{W}$ und 0,1652 $\dot{S}n$.

Ist nun A das Gewicht des zur Analyse angewandten wasserfreien wolframsauren Zinnoxyds, B das Gewicht der ausgetriebenen Kohlensäure, x und y die gesuchten Gewichte des Zinnoxyds und der Wolframsäure, so hat man zur Berechnung der letzteren die Gleichungen:

$$x = \frac{-A\dot{C}\dot{S}n + B\dot{W}\dot{S}n}{\dot{C}\dot{W} - \dot{C}\dot{S}n},$$

$$y = \frac{A\dot{C}\dot{W} - B\dot{W}\dot{S}n}{\dot{C}\dot{W} - \dot{C}\dot{S}n},$$

oder in Procenten, wenn zugleich $A\dot{C}\dot{W} = a$; $B\dot{W}\dot{S}n = b$; $A\dot{C}\dot{S}n = c$ gesetzt wird:

$$x, = \frac{100\ (-c+b)}{a-c},$$

$$y, = \frac{100\ (a-b)}{a-c}.$$

Bei der ersten der beiden folgenden Analysen wurde geschmolzenes, bei der zweiten getrocknetes pulverförmiges

NaC̈ angewandt, dessen Wassergehalt (etwa 3,5 pC.) durch einen besondern Versuch ermittelt wurde.

I. A = 0,2502; B = 0,0552.

II. A = 0,2583; B = 0,0576.

	I.	II.	Mittel
W̄	70,35	68,08	69,2
S̈n	29,65	31,92	30,8
	100,00	100,00	100,0.

Diefs entspricht der Formel $\ddot{S}n^{2}\bar{W}^{18}$, welche andeutet, dafs Zinnoxydhydrat mit der Verbindung niedergefallen ist. Auch enthält das Salz noch Ammoniak.

Octaëdrisches wolframsaures Ammoniumoxyd. — Dieses Salz ist zuerst von Margueritte dargestellt worden, welcher ihm die Formel $\grave{A}m\bar{W}^{3} + 5\,\dot{H}$ beilegt. Laurent rechnet es zu seinem *„type métatungstique“* und stellt dafür die Formel $W^{3}O^{10}Am^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 5$ aq. auf, welche mit ganzen Atomen geschrieben $= \grave{A}m^{5}\bar{W}^{18} + 31\,\dot{H}$ ist.

Laurent giebt zwei Bereitungsweisen der Verbindung an. Entweder soll man die Lösung des gewöhnlichen wolframsauren Ammoniumoxydes mit Salpetersäure versetzen und nach dem Filtriren abdampfen, oder man soll sie für sich mehrere Stunden sieden lassen, von den Krystallen des gewöhnlichen Salzes, welche sich beim Erkalten bilden, abgiefsen und zur Syrupconsistenz verdampfen.

Bei der ersten Darstellungsweise bildet sich salpetersaures Ammoniak, welches sich von dem wolframsauren Salze, wegen der etwa gleichen Löslichkeit beider, schwer vollständig trennen lassen möchte. Statt Salpetersäure wird man daher besser Chlorwasserstoffsäure anwenden. Die zweite Methode der Darstellung, deren ich mich bedient habe, erfordert ein mehrtägiges Sieden und bewirkt dennoch keine vollständige

Zerstörung des gewöhnlichen Salzes. Letzteres ist aber viel leichter von der neu entstandenen Verbindung zu trennen, als salpetersaures Ammoniak, weil es sich bei gewöhnlicher Temperatur erst in 50mal so viel Wasser auflöst, als dieses.

Das Salz krystallisirt in spitzen Quadratoctaëdern, die von dem regulären nur unmerklich abweichen. Sie treten theils für sich, theils in Combinationen mit den basischen Endflächen und den Prismenflächen auf. Ich habe folgende Formen beobachtet : P, P . 0 P, P . 0 P . ∞ P ∞. Die Flächen P und 0 P sind glasglänzend bis fettglänzend, die Flächen ∞ P ∞, welchen parallel ein sehr undeutlicher Blätterdurchgang stattfindet, perlmutterglänzend. Der Bruch ist muschlig, die Krystalle sind farblos und wasserhell bis an den Kanten durchscheinend. In freier Luft verwittern sie rasch, indem sie zuerst Risse bekommen und hierauf weifs und undurchsichtig werden.

I. 2,2674 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen im Wasserbade 2,0279. Von diesen gaben 2,0135 beim Glühen 1,8691 $\dot{W}$. 5,0162 Grm. Salz gaben 2,036 AmCl + $PtCl^2$, entsprechend 0,2374 Ám.

II. 1,266 Grm. Salz von einer andern Darstellung gaben 1,0498 $\dot{W}$; 4,1355 Salz gaben 0,7265 Pt, entsprechend 0,1916 Ám.

Diese Zahlen führen zu der Formel 2 Ám$\dot{W}^4$ + 15 $\dot{H}$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
8 $\dot{W}$	10606,00	83,24	83,02	82,92
2 Ám	649,96	4,66	4,73	4,63
15 $\dot{H}$	1687,20	12,10	12,25	12,45
	13943,16	100,00	100,00	100,00.

Der Verlust an $\dot{W}$ rührt von etwas Feuchtigkeit her, die sich nicht wohl entfernen läfst, ohne dafs das Salz ver-

wittert. Die Substanz, welche zur Analyse I diente, enthielt aufserdem noch ein wenig unzersetztes Salz $\dot{A}m^3\ddot{W}^7$. Der Sauerstoffgehalt ist in

	I.	II.
Àm	1,456	1,426
$\ddot{W}$	17,167	17,148

und das Verhältnifs beider in I = 1 : 11,79, in II = 1 : 12,03.

Bei 100° verliert das Salz $\dot{A}m\ddot{W}^4$ sein Krystallwasser fast vollständig. 2,5145 Grm. wogen nach dem Trocknen im Wasserbade 2,2086, hatten also 12,17 pC. verloren. 1,4307 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 1,3442 oder 93,954 pC. $\ddot{W}$; diesen entsprechen 5,261 pC. Àm. Das Uebrige, nämlich 0,785 pC. $\dot{H}$, beträgt noch kein halbes Atom.

Wie schon erwähnt, löst sich das Salz in Wasser sehr leicht auf. 1,797 Grm. einer bei + 1°,5 C. gesättigten Lösung gaben nach dem Abdampfen und Trocknen im Wasserbade 0,8636 Rückstand und 0,8117 $\ddot{W}$. Demnach löst sich bei + 1°,5 1 Theil der Verbindung $2\ \dot{A}m\ddot{W}^4 + 15\ \dot{H}$ in 0,84 Theilen Wasser auf. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur in sehr raschem Verhältnifs zu. Eine bei etwa 40° C. gesättigte Lösung wird beim Erkalten fast vollkommen fest. In gewöhnlichem Spiritus löst sich das Salz in geringer Menge auf. Durch absoluten Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung gröfstentheils niedergeschlagen.

Sehr merkwürdig ist der Umstand, dafs dieses Salz, welches die in Wasser unlösliche Wolframsäure in einer gröfseren Anzahl von Atomen enthält, als das gewöhnliche Salz, sich dennoch bedeutend leichter in Wasser auflöst. Nimmt man dazu das völlig abweichende Verhalten beider Salze gegen Reagentien, so wird die Vermuthung zur Gewifsheit, dafs beide verschiedene Modificationen der Wolframsäure enthalten.

Das Salz $Ám^3\bar{W}^7$ giebt mit überschüssiger Salz- oder Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur sogleich einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen gelb wird und sich vor dem Kochen nur in einem aufserordentlich grofsen Säureüberschufs wieder auflöst. — Das Salz $ÁmW^4$ giebt mit beiden Säuren weder in der Kälte noch beim Kochen eine Trübung. Erst bei anhaltendem Sieden setzt sich gelbe pulverförmige $\bar{W}$ ab. Fügt man aber vor dem Zusatz der Säure ein ätzendes oder kohlensaures Alkali zu der Lösung, so entsteht nun durch Säuren momentan ein weifser, beim Sieden sich gelb färbender Niederschlag.

Die ätzenden und kohlensauren Alkalien bringen nicht, wie Margueritte angiebt, in der Auflösung des Salzes $ÁmW^4$ einen Niederschlag hervor.

Das Salz $Ám^3\bar{W}^7$ giebt mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure den oben beschriebenen braunen Niederschlag. — Das Salz $ÁmW^4$ giebt unter denselben Umständen keine Fällung. Eine solche entsteht aber sogleich, wenn man die gemischte saure Flüssigkeit alkalisch und dann wieder sauer macht.

Das Salz $Ám^3\bar{W}^7$ giebt mit Silberlösung einen weifsen flockigen, in Wasser vollkommen unlöslichen Niederschlag*). Er giebt mit Ammoniak leicht eine klare Auflösung, die jedoch schnell einen krystallinischen Niederschlag absetzt. Letzterer löst sich in heifsem Wasser leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus.

Die Verbindung $ÁmW^4$ dagegen giebt mit Silberlösung keinen Niederschlag, obgleich diefs Laurent angiebt. Auf

---

*) Er besteht nach Anthon's Analyse aus :

		Berechnet nach der Formel	
		$Ág^3\bar{W}^7$	$Ág\bar{W}^3$
$\bar{W}$	69	70,0	66,7
Ág	31	30,0	33,3
	100	100,0	100,0.

Zusatz von Ammoniak entsteht aber eine starke weifse Fällung, die sich in heifsem Wasser auflöst und beim Erkalten als glänzendes Krystallpulver wieder abscheidet.

Die Verbindung $\dot{A}m^3\ddot{W}^7$ giebt mit den Salzen der alkalischen Erden, mit Ausnahme der Magnesia, der Erden und der Metalloxyde, Niederschläge, von denen oben mehrere beschrieben sind. Die Verbindung $\dot{A}m\ddot{W}^4$ giebt unter gleichen Verhältnissen keine Niederschläge, ausgenommen mit den Bleioxyd- und den Quecksilberoxydulsalzen. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber mit allen diesen Salzen eine Fällung.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht sogleich ein weifser, etwas gelblicher Niederschlag, der in Wasser unlöslich, aber in Salpetersäure leicht löslich ist. Mit Bleilösung entsteht ein weifser Niederschlag. Wendet man concentrirte Lösungen an, so erstarrt die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Magma von Krystallen. Sie lösen sich in vielem Wasser auf und die Auflösung giebt bei freiwilliger Verdunstung lange feine seideglänzende, in Salpetersäure leicht lösliche Nadeln, die wahrscheinlich $\dot{P}b\ddot{W}^4 + 6\,\dot{H}$ sind. Eine Analyse, die mit einem, aus $\dot{P}b\ddot{N}$ dargestellten, durch Umkrystallisiren gereinigten Präparat angestellt wurde, gab in 0,2941 Grm. über Chlorcalcium getrockneter Substanz 0,027 $\dot{H}$ und 0,0797 $\dot{P}b\ddot{S}$:

	Gefunden	Atome	Berechnet
$\ddot{W}$	70,98	4	73,71
$\dot{P}b$	19,84	1	17,72
$\dot{H}$	9,18	6	8,57.

Der Ueberschufs im Wasser- und Bleigehalt erklärt sich leicht aus einer Verunreinigung mit salpetersaurem Bleioxyd.

Das Verhalten der Verbindung $Am\ddot{W}^4$ gegen Säuren und Salze beim Zusatz von Ammoniak erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dafs letzteres sie in $\dot{A}m^3\ddot{W}^7$ verwandele. Ich habe diese Annahme durch den Versuch bestätigt gefunden.

Als ich eine verdünnte Auflösung von $\dot{A}m\ddot{W}^4$ mit Ammoniak vermischte und bei gelinder Wärme verdunsten liefs, erhielt ich weifse, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche denen der Verbindung $\dot{A}m^3\ddot{W}^7$ vollkommen glichen und als Material zu der folgenden Analyse dienten. 0,653 Grm., über Chlorcalcium getrocknet, gaben geglüht 0,5603 $\ddot{W}$. Aus 1,6301 Grm. wurden 1,1325 AmCl + $PtCl^2$ erhalten, welche 0,1321 Âm entsprechen. Die Analyse stimmt mit der Formel $\dot{A}m^3\ddot{W}^7$ + 6 $\dot{H}$ überein :

	Berechnet	Gefunden
7 $\ddot{W}$	86,02	85,80
3 Âm	8,26	8,10
6 $\dot{H}$	5,72	—
	100,00.	

Laurent meint, dafs bei diesem Versuch ein neuer Typus der Wolframsäure (*„type isotungstique“*) entstehe. Es ist ihm aber nicht gelungen, irgend einen Unterschied desselben von dem *„type paratungstique“* aufzufinden. Das Ammoniaksalz dieses Typus soll auch entstehen, wenn man die beim Glühen des Salzes $\dot{A}m\ddot{W}^4$ zurückbleibende Säure in Ammoniak auflöst. Ich erhielt auf diese Weise ein der oben beschriebenen Verbindung $\dot{A}m^3\ddot{W}^7$ + 3 $\dot{H}$ vollkommen ähnliches Salz, welches auch beim Glühen die dieser Verbindung zukommende Quantität $\ddot{W}$ zurückliefs. 0,5925 Grm. dieses Salzes gaben nämlich 0,5252 Glührückstand, oder 88,64 pC., während die Berechnung 88,56 pC. ergiebt.

Ueber die Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure;

von *Adolph Strecker.*

Uebergiefst man farbloses Brucin mit Salpetersäure, so entsteht eine intensiv rothgefärbte Flüssigkeit, und es entwickeln sich gasförmige Körper. Diese auffallende Erscheinung, welche schon lange zur Nachweisung von Brucin angewendet wird, ist trotz der Bemühungen von Gerhardt*), Liebig **), Laurent ***) und Rosengarten †) noch immer unerklärt. Gerhardt, welcher sich zuerst mit der Untersuchung dieser Zersetzung beschäftigte, gab an, dafs das Brucin beim Uebergiefsen mit *concentrirter* Salpetersäure sich lebhaft erwärme, dafs das entweichende Gas den Geruch des Salpeteräthers (C_4H_5O, NO_3) besitze, mit schwach grünlicher Flamme unter Erzeugung salpetriger Dämpfe verbrenne, und in Alkohol leichtlöslich sey, weniger in Wasser. Es gelang ihm nicht, dieses Gas zu einer Flüssigkeit zu verdichten, oder analytische Data zu erhalten. Er hielt indessen durch die angeführten Eigenschaften die Identität des flüchtigen Körpers mit salpetrigsaurem Aethyloxyd für hinlänglich erwiesen. Liebig, welcher darauf einige Versuche über das Verhalten von Brucin zu Salpetersäure anstellte, erhielt (er wandte wahrscheinlich *verdünnte* Salpetersäure an), indem er die Zersetzung durch Erwärmen unterstützte, gleichfalls einen flüchtigen Körper, der aber sehr leicht zu verdichten war,

*) Compt. rend. des travaux chimiques par Laurent et Gerhardt 1845, p. 113.

**) Diese Annalen LVII, 94.

***) Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXII, 463.

†) Diese Annalen LXV, 111.

da er erst bei 70° bis 75° kochte. Diese Flüssigkeit war schwerer als Wasser, und hierdurch, sowie durch ihren weit höheren Siedepunkt, vom salpetrigsaurem Aethyloxyd durchaus verschieden; sie wurde nicht weiter untersucht, doch bemerkt Liebig, dafs sie mit grünlichblauer Flamme verbrannte. Kurze Zeit darauf beschäftigte sich Laurent mit den bei Anwendung concentrirter Salpetersäure entstehenden Producten, und hier begegnen wir zuerst analytischen Bestimmungen. Laurent leitete das gasförmig entweichende Product durch eine U förmige Röhre, die unten in eine kleine Kugel endigte, und durch Umgeben mit einer Kältemischung gelang es ihm, darin etwa 1 Gramm einer Flüssigkeit zu verdichten, die er bei etwa + 10°, *„ohne sie bis zum Sieden zu erhitzen* rectificirte.“ Das Destillat gab bei der Analyse 29,0 pC. Kohlenstoff und 6,1 pC. Wasserstoff. Laurent hielt diese Resultate, in Betracht der grofsen Flüchtigkeit des Stoffes und der Schwierigkeit der Analyse, für hinreichend übereinstimmend mit der Zusammensetzung des salpetrigsauren Aethyloxyds, welches der Rechnung nach 32,0 pC. Kohlenstoff und 6,6 pC. Wasserstoff enthält, und sah hierdurch das Auftreten von Salpeteräther bei dieser Zersetzung für erwiesen an. Weitere Beweise suchte Laurent durch die Analyse des Rückstandes zu gewinnen, dessen Zusammensetzung auch schon Gerhardt zu bestimmen versucht hatte. Auf Zusatz von Wasser zu dem Rückstand in der Retorte, nachdem die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin beendigt war, schied sich ein gelber Körper aus, der sich in Säuren auflösen und umkrystallisiren liefs. Zwei Verbrennungen desselben ergaben 51,5 und 53,3 pC. Kohlenstoff, 4,4 und 4,6 pC. Wasserstoff, und eine Stickstoffbestimmung ergab den Gehalt an diesem Element zu 11,2 pC.

Laurent scheint die erste Verbrennungsanalyse für richtiger als die zweite gehalten zu haben, denn er stellte

die damit übereinstimmende Formel $C_{42}H_{22}N_4O_{20}$ für diesen Körper auf, dem er den Namen *Kakothelin* beilegte. Diesen Resultaten und Annahmen zufolge erklärte Laurent die Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure durch die Gleichung:

$$C_{46}H_{26}N_2O_8 + 3\,(HO, NO_5) = C_{42}H_{22}N_4O_{20} + C_4H_5O, NO_3 + 2\,HO.$$

Brucin. Kakothelin. Salpeteräther.

Rosengarten, welcher sich in dem Laboratorium zu Gieſsen mit der Untersuchung derselben Zersetzung beschäftigte, unterwarf obige Gleichung Laurent's einigen controlirenden Versuchen. Indem er die aus einer Mischung von Brucin mit concentrirter Salpetersäure entweichenden gasförmigen Producte zuerst durch eine lange, mit Kalkstücken gefüllte Röhre, und hierauf durch eine Chlorcalciumröhre leitete, und das entweichende Gas durch glühendes Kupferoxyd verbrannte, fand er, daſs der flüchtige brennbare Körper Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniſs von ungefähr 4 : 6 Aeq. enthalte. Es konnte daher nicht Salpeteräther, oder wenigstens nicht bloſs Salpeteräther seyn (in welchem auf 4 Aeq. Kohlenstoff 5 Aeq. Wasserstoff enthalten sind), wie dieſs nach Laurent's Zersetzungsgleichung seyn sollte. Die Frage, ob überhaupt Salpeteräther einen Theil des Gases bilde, konnte aus dem angeführten Versuch weder bejaht noch verneint werden.

Auch für das Kakothelin fand er eine andere Zusammensetzung als Laurent, insbesondere einen weit höheren Gehalt an Stickstoff, so daſs auch dieses Glied der Zersetzungsgleichung nicht richtig bestimmt seyn konnte. Rosengarten hat aus seinen Versuchen keine Formeln für die Zersetzungsproducte abgeleitet, wozu sie auch nicht geeignet sind, da die nöthigen Anhaltspunkte zur Bestimmung des Aequivalents des Kakothelins und der Zusammensetzung des flüchtigen Körpers fehlen. Er begnügte sich daher damit, nachgewiesen zu haben, daſs die früher versuchten Erklärungen ungenau sind.

So wenig anziehend es auch für mich war, in einen mit so grofser Lebhaftigkeit geführten Streit verwickelt zu werden, so betrachtete ich doch den Gegenstand für sehr wichtig, und entschlofs mich, die Aufklärung desselben zu versuchen. Ob das Kakothelin 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoff mehr oder weniger enthalte, war mir ziemlich gleichgültig, und diese Frage würde mich nicht veranlafst haben, meine Thätigkeit nach diesem Punkte zu richten, so wenig ich auch verkenne, dafs ihre Lösung zur vollständigen Erkenntnifs des Vorgangs gehört. Von hervorragender Wichtigkeit schien mir dagegen die Nachweisung, ob bei dieser Zersetzung salpetrigsaures Aethyloxyd entstehe. In der That würde diefs das *einzige erwiesene* Beispiel seyn, dafs Aethylverbindungen, aus welchen man Alkohol darstellen kann, aus anderen Stoffen, als Zucker, und auf andere Weise, als durch Gährung entstehen. Die Nachweisung des Zuckers durch Ueberführung desselben in Alkohol würde hierdurch ihre völlige Beweiskraft verlieren, die man ihr jetzt zuschreibt. Zwar hat man noch in anderen Fällen eine Bildung von Aethylverbindungen annehmen zu können geglaubt, aber theils sind die Thatsachen selbst keineswegs erwiesen, oder es ist sogar der Irrthum schon aufgeklärt worden.

Ich besafs etwa 50 Grm. Brucin, mit welchen ich die folgenden Versuche angestellt habe.

28 Grm. geschmolzenes, mithin von Wasser und Alkohol freies Brucin wurden in einer tubulirten Retorte mit eingepafster Trichterröhre mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht übergossen und das entweichende Gas zuerst durch Kalilauge von 1,2 spec. Gewicht, hierauf durch eine Eisenvitriollösung, endlich noch durch eine mit Schnee umgebene Chlorcalciumröhre geleitet, worauf es in eine U förmige Röhre trat, die durch Umgeben mit einer Kältemischung von Schnee und abgekühlter Salzsäure anfangs auf — 40° C. erkaltet war.

Sobald die Salpetersäure mit dem Brucin in Berührung kam, entwickelten sich rothe Dämpfe, die bei fortgesetzter Gasentwickelung wieder verschwanden, während die Eisenvitriollösung sich braun, zuletzt fast schwarz färbte. In der U förmigen erkalteten Röhre verdichtete sich bald eine anfangs grünlich gefärbte Flüssigkeit, während fortwährend Gasblasen durch die condensirte Flüssigkeit strichen, welche an der Luft sich deutlich gelblich-roth färbten, und nach salpetrigen Dämpfen rochen. Die Mischung von Brucin und Salpetersäure erwärmte sich hierbei sehr bedeutend, so dafs ich es für passend hielt, in der lebhaftesten Periode der Zersetzung durch Umgeben der Retorte mit kaltem Wasser die Einwirkung etwas zu mäfsigen. Bei dieser freiwilligen Erwärmung entwickelten sich rothe Dämpfe, die von der Kalilauge zurückgehalten wurden. In der erkalteten Röhre sammelte sich nach und nach eine ziemliche Menge einer zuletzt mehr gelblichen als grünlichen Flüssigkeit, deren Menge nicht merklich durch Erhitzen der Salpetersäure in der Retorte vermehrt wurde. Ihre Menge betrug 3 bis 4 Grm. Die Uförmige Röhre konnte nicht aus der Kältemischung herausgenommen werden, ohne dafs sogleich ein lebhaftes Sieden der condensirten Flüssigkeit eintrat, und sobald man durch Neigung der Röhre die Flüssigkeit mit dem nicht abgekühlten Theil der Röhre in Berührung brachte, entstand ein Zischen. Diese aufserordentlich leichte Flüchtigkeit des Productes veranlafste mich, ihre Analyse in folgender Weise vorzunehmen. Ich verband die Uförmige Röhre, die am einen Ende verschlossen wurde, durch eine Gasleitungsröhre mit einer zweiten Uförmigen Glasröhre, die mit einer Kältemischung von — 40° C. umgeben war, und destillirte, durch vorsichtiges Erheben der ersten Röhre aus der Kältemischung, in einem etwa + 5° warmen Zimmer, ungefähr ¾ der Füssigkeit in die zweite Röhre über. Den Rückstand verwendete ich zur Bestimmung

des Siedepunkts. Beim Eintauchen eines Thermometers mit kleiner Kugel in die Flüssigkeit, die sich in der U förmigen, nicht mehr von aufsen abgekühlten Röhre befand, zeigte dasselbe die Temperatur der kochenden Flüssigkeit zu — 12°,5 C. an, und diese Temperatur veränderte sich nicht, so lange die Kugel ganz von Flüssigkeit umgeben war. Die Flüssigkeit siedet daher bei etwa — 12°. Die überdestillirte Flüssigkeit glich im Geruch dem Salpeteräther; sie war fast farblos, wenig gelblich, und brannte an der Luft mit wenig grünlicher fahler Flamme. Die U förmige Röhre wurde am einen Ende luftdicht verschlossen und das andere Ende mit einer mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer gefüllten, zum Glühen erhitzten Verbrennungsröhre in Verbindung gesetzt, welche an dem entgegengesetzten Ende mit Chlorcalciumröhre und Kaliapparat versehen war. Durch zeitweises vorsichtiges Herausnehmen der U förmigen Röhre aus der Kältemischung wurde die Verbrennung in passender Weise geleitet, und nachdem eine hinlängliche Menge von Wasser in der Chlorcalciumröhre sich angesammelt hatte, und man sicher seyn konnte, dafs längst alle atmosphärische Luft aus den Apparaten entfernt sey, wurde Chlorcalciumröhre und Kaliapparat abgenommen, dagegen eine Gasleitungsröhre angebracht, welche das zur relativen Stickstoffbestimmung dienende Gasgemenge in graduirte Glasröhren über Quecksilber leitete.

Der Kaliapparat hatte hierbei um 0,473 Grm., die Chlorcalciumröhre um 0,287 Grm. zugenommen. Die relative Stickstoffbestimmung ergab :

I.	II.	I.	II.	
150	85,5	1	1	Vol. Stickstoff
330	172,0	1,94	2,01	Vol. Kohlensäure,

woraus das Verhältnifs von 1 Aeq. Stickstoff auf 2 Aeq. Kohlenstoff folgt.

0,473 Grm. Kohlensäure enthalten 0,129 Grm. Kohlenstoff,
0,287 Grm. Wasser „ 0,0319 Grm. Wasserstoff,

mithin auf 2 Aeq. Kohlenstoff 2,97 Aeq. Wasserstoff, nahe entsprechend dem Verhältnifs : C_2H_3N.

Der Rest des flüchtigen Körpers wurde mit alkoholischer Kalilösung vermischt und in einem verschlossenen Gefäfs bei niederer Temperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen hatten sich farblose Krystalle abgeschieden, die sich als salpetrigsaures Kali erwiesen. Sie waren in Wasser sehr leicht löslich, entwickelten mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte rothe Dämpfe und gaben mit Silberlösung einen Niederschlag, der beim Kochen sich löste und beim Erkalten in der characteristischen Form des salpetrigsauren Silberoxyds auskrystallisirte. Diese Versuche lassen keinen Zweifel über die Natur des flüchtigen brennbaren Stoffes, der aus Brucin durch Salpetersäure entwickelt wird. Es ist eine Verbindung von salpetriger Säure mit einem organischen Oxyd, dessen Radical auf 2 Aeq. Kohlenstoff 3 Aeq. Wasserstoff enthält, kurz es ist *salpetrigsaures Methyloxyd**) C_2H_3O, NO_3**). Das salpetrigsaure Methyloxyd war bis jetzt noch nicht bekannt; ich habe es aber leicht durch Behandlung von Holzgeist mit Salpetersäure unter Zusatz von metallischem Kupfer oder arseniger Säure erhalten. Es ist hierbei nicht nöthig, reines Methyloxydhydrat anzuwenden, sondern es gelingt leicht mit rohem, über Kalk destillirtem Holzgeist. Die Retorte, in welcher ich

---

*) Die Differenz der Siedepunkte von salpetrigs. Methyloxyd (— 12°) und salpetrigs. Aethyloxyd (+ 16°) ist gleich der von Brommethyl (+ 13°) und Bromäthyl (+ 41°).

**) Hiermit finden die Versuche von Baumert und Merck (siehe diese Annalen LXX, 341) ihre volle Bestätigung. Ersterer erhielt durch Destillation des Brucins mit Braunstein und Schwefelsäure eine brennbare Flüssigkeit, von welcher er auf die Analyse gestützt vermuthete, dafs sie eine Mischung von Methyloxydhydrat und Wasser sey; Merck stellte später Methyloxydhydrat in reinem Zustande daraus dar, und die von ihm bei der Analyse erhaltenen Zahlenresultate entsprachen genau der Zusammensetzung desselben.

D. R.

diese Mischung gelinde erhitzte, war mit einer tubulirten Vorlage versehen, worin die weniger flüchtigen Producte (salpetersaures Methyloxyd, Xylit u. s. w.) durch Abkühlen sich verdichteten, während das salpetrigsaure Methyloxyd gasförmig entwich, und zuerst durch Kalilauge, dann durch Eisenvitriollösung geleitet, endlich in einer Chlorcalciumröhre getrocknet und in einer U förmigen Röhre durch Abkühlen auf — 30° bis 40° verdichtet wurde. Auch hierbei erhielt ich eine anfangs grünlich gefärbte, später gelbliche, äufserst flüchtige Flüssigkeit, die dem salpetrigsauren Aethyloxyd ähnlich roch, noch mehr aber der aus Brucin erhaltenen Flüssigkeit glich. Ich behandelte dieselbe in gleicher Weise, wie ich oben beschrieben habe; der bei der Rectification zurückbleibende Theil zeigte anfangs den Siedepunkt von — 10°, doch stieg derselbe allmälig bis — 6°, was zum Theil wohl davon herkommen mag, dafs zuletzt die Kugel des Thermometers nicht völlig in die Flüssigkeit untertauchte, zum Theil aber auch die Einmengung eines weniger flüchtigen Stoffs anzudeuten scheint, vermuthlich von Ameisensäure-Aldehyd $C_2H_2O_2$. Der rectificirte Theil zeigte sich bei der Analyse genau der Formel C_2H_3O, NO_3 entsprechend zusammengesetzt.

Bei der in derselben Weise, wie früher, ausgeführten Verbrennung erhielt ich 0,3300 Grm. Kohlensäure und 0,2015 Grm. Wasser, was dem Verhältnifs von 2 Aeq. Kohlenstoff auf 2,99 Aeq. Wasserstoff entspricht. Die relative Stickstoffbestimmung ergab :

	I.	II.	I.	II.
Stickstoff	66	135	1	1
Kohlensäure	128	270	1,94	2,0.

Mit alkoholischer Kalilösung zerlegt erhielt ich auch hierbei salpetrigsaures Kali.

Ich habe das specifische Gewicht des salpetrigsauren Methyloxyds in flüssigem Zustand dadurch zu bestimmen versucht, dafs ich dasselbe in eine mit langer Spitze versehene

Glaskugel füllte, dieselbe zuschmolz und abwog. Der Stand der Flüssigkeit in der engen Röhre wurde bemerkt, die Röhre oberhalb des Zeichens hierauf mit Diamant geritzt und abgebrochen, worauf die Kugel mit der abgebrochenen Spitze gewogen wurde. Sie wurde hierauf, bis an das Merkzeichen mit Wasser von derselben Temperatur gefüllt, gewogen. Das specifische Gewicht des salpetrigsauren Methyloxyds ist hiernach bei + 15° sehr annähernd $\frac{0,854}{0,862} = 0,991$.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs aus Brucin bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure sich salpetrigsaures Methyloxyd entwickelt, das einen dem Salpeteräther so ähnlichen Geruch besitzt, dafs es mir sehr natürlich erscheint, dafs Gerhardt es damit verwechselte. Auch Rosengarten's Versuche finden nun ihre Erklärung; denn der flüchtige Körper gab ihm bei der Analyse das Aequivalentverhältnifs 4 C : 6,05 H und 4 C : 6,38 H, oder einfacher 2 C : 3,0 H und 2 C : 3,2 H, wie in dem salpetrigsauren Methyloxyd.

Während Laurent's Resultate mir ganz unverständlich sind, glaube ich die von Liebig beobachtete Zersetzungserscheinung dahin deuten zu können, dafs die von ihm erhaltene flüchtige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser war und bei 70° bis 75° kochte, *salpetersaures Methyloxyd* war, welches nach Dumas und Péligot bei etwa 66° siedet und ein spec. Gewicht von 1,182 besitzt. Die salpetrige Säure zersetzt sich bekanntlich in der Wärme mit Wasser (oder verdünnter Salpetersäure) in Salpetersäure und Stickstoffoxyd ($3\,NO_2 = NO_5 + 2\,NO_2$), wefshalb vermuthlich unter den von Liebig eingehaltenen Umständen kein salpetrigsaures Methyloxyd sich bilden konnte.

Obgleich durch die vorhergehenden Versuche die Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, vollkommen gelöst war,

so habe ich es doch für angemessen gehalten, die Zersetzung des Brucins, welche zur Entstehung von salpetrigsaurem Methyloxyd Veranlassung giebt, noch weiter zu untersuchen.

Erwärmt man den Inhalt der Retorte, nachdem die Gasentwickelung fast beendigt ist, so nehmen die salpetrigen Dämpfe, welche sich schon vorher gezeigt haben, bedeutend zu, und die Retorte füllt sich mit orangerothen Dämpfen. Auch auf Zusatz von Wasser erfolgt beim Kochen eine lang anhaltende Entwickelung rother Dämpfe, ohne dafs dabei ein weiteres Entweichen eines brennbaren Körpers bemerkt werden konnte. Verdünnt man die Salpetersäure mit Wasser, sey es unmittelbar nach der Zersetzung, ohne von aufsen zu erwärmen, oder nach kurzem Kochen, so schlagen sich orangegelbe Flocken in reichlicher Menge nieder, während die Flüssigkeit eine orangegelbe Färbung annimmt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit krystallisiren farblose lange Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren sich als reine Oxalsäure zu erkennen gaben. Sie entwickelten nämlich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung eine reichliche Menge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und gaben mit Ammoniak und Chlorcalcium versetzt einen farblosen, in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, der beim Glühen sich kaum schwärzte. Die Mutterlauge, woraus die Krystalle von Oxalsäure sich abgeschieden hatten, liefs auf Zusatz von Wasser ähnliche gelbe Flocken fallen, wie anfangs die concentrirte Salpetersäure, und gab hierauf abermals eine Krystallisation von Oxalsäure. Ich konnte aufser dem in gelben Flocken fällbaren Körper und Oxalsäure keine anderen Producte im Rückstande auffinden.

Es war hiernach wahrscheinlich, dafs sich unter den flüchtigen Producten der Zersetzung auch Kohlensäure finden werde, schon aus dem Grunde, weil aus Oxalsäure durch Salpetersäure Kohlensäure entsteht. Ein Gramm Brucin wurde

mit Salpetersäure übergossen und die entweichenden Gase durch Barytwasser geleitet, wodurch sehr bald eine ansehnliche Fällung von kohlensaurem Baryt entstand, die beim Erwärmen der Salpetersäure bedeutend zunahm, zuletzt aber durch die reichlich übergehende salpetrige Säure aufgelöst wurde. Um die Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure richtig auffassen zu können, genügte es, die Zusammensetzung aller Producte genau zu bestimmen; es bedurfte hierzu nur noch einer näheren Untersuchung des gelben Rückstands, welchen Laurent mit Kakothelin bezeichnete. Da indessen die Zusammensetzung dieses Körpers von Gerhardt, Laurent und Rosengarten sehr wechselnd und abweichend gefunden wurde, und es keinem dieser Chemiker gelang, Verbindungen desselben darzustellen, aus denen man sein Aequivalent ableiten konnte, so habe ich es für nothwendig erachtet, durch einen besonderen Versuch die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente des Kakothelins festzustellen.

Die Formel des Brucins $C_{46}H_{26}N_2O_8$ mufs nach den übereinstimmenden Versuchen von Regnault, Liebig, Ettling, Will und Varrentrapp, Dollfus und Anderen als festgestellt angesehen werden. Nach der Leichtigkeit zu schliefsen, mit welcher die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin stattfindet, geht dieselbe sehr rein vor sich, so dafs sich voraussichtlich die Menge des entweichenden salpetrigsauren Methyloxyds durch Verbrennen desselben und Wägung der entstandenen Kohlensäure mit Genauigkeit ermitteln liefs. Berechnet auf 46 Aeq. Kohlenstoff im Brucin mufste die Menge dieser Kohlensäure 2, 4, 6 . . Aeq. betragen. Die Quantität des in Form von Kohlensäure entweichenden Kohlenstoffs liefs sich ferner durch Einleiten der Gase in Barytwasser leicht bestimmen; auch der in der Form von Oxalsäure zurückbleibende Kohlenstoff gestattete eine genaue Bestimmung; die Summe des Kohlenstoffs in der Methylver-

bindung, der Kohlensäure und Oxalsäure, abgezogen von 46 Aeq. Kohlenstoff des Brucins, ergab die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente des gelben Körpers.

Bevor ich zu diesen Bestimmungen schritt, hielt ich es für nöthig, mich der Reinheit des dazu zu verwendenden Brucins zu versichern. Das Brucin, womit ich die früheren Versuche angestellt hatte, war aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogen, und hatte durchaus den Anschein eines reinen Präparats. Ich habe dasselbe in Salzsäure gelöst, und das krystallisirte salzsaure Brucin mit Ammoniak zersetzt, den Niederschlag aber aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Das so dargestellte Brucin wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen auf 120°, dann auf 150° im Luftbad, verlor es nicht an Gewicht (1,0602 Grm. verloren bis 150° erhitzt nur 0,0005). Das halbgeschmolzene Brucin wurde durch Kupferoxyd und Sauerstoffgas mit folgenden Resultaten verbrannt.

0,3136 Grm. Brucin gaben 0,8040 Grm. Kohlensäure und 0,1903 Grm. Wasser.

Diefs stimmt genau mit der Zusammensetzung des von Krystallwasser freien Brucins überein, so dafs ich der Reinheit des so dargestellten Stoffes sicher seyn konnte.

	Berechnet		Gefunden
C_{46}	276	70,1	70,0
H_{26}	26	6,6	6,7
N_2	28	—	—
O_8	64	—	—
	394.		

Die Bestimmung der Menge des Methylsalpeteräthers wurde in der Weise ausgeführt, dafs eine abgewogene Menge geschmolzenen Brucins in eine tubulirte Retorte gebracht wurde, welche mit einem System von Apparaten in Verbindung stand, so dafs das entweichende Gas erst durch Kali-

lauge, dann durch Eisenvitriollösung (beide in Kugelapparaten), hierauf durch Chlorcalcium von Kohlensäure, einem Theil des Stickstoffoxyds und völlig von Wasser befreit, endlich durch eine mit einer Kältemischung umgebene Röhre zum Theil condensirt wurde, bevor es in der Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd verbrannt wurde *). Nachdem der ganze Apparat hergerichtet und dicht befunden war, brachte ich in den Tubulus der Retorte mittelst eines durchbohrten Korkes eine mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht gefüllte, unten in eine Spitze ausgezogene, oben verschlossene Kugelröhre an, aus welcher leicht der Zufluſs der Salpetersäure zu Brucin geregelt werden konnte. Nach beendigter Gasentwickelung wurden durch Kochen der Salpetersäure alle Dämpfe aus der Retorte getrieben, die Kältemischung entfernt, und ein Strom von Luft durch den Apparat geleitet.

2,030 Grm. Brucin gaben hierbei 0,1380 Grm. Wasser und 0,2395 Grm. Kohlensäure; auf 1 Aeq. Brucin (394 Gewichtstheile) berechnet beträgt dieſs 12,8 Theile = 2,1 Aeq. Kohlenstoff **) und 2,98 Aeq. Wasserstoff, hinlänglich übereinstimmend mit C_2H_3 oder 1 Aeq. salpetrigsaurem Methyloxyd.

Die Bestimmung der Menge des als Kohlensäure und Oxalsäure austretenden Kohlenstoffs ließ sich leicht ausführen. Ich leitete das entweichende Gas durch eine Flasche mit Barytwasser, und hierauf noch durch einen mit Barytwasser gefüllten Kugelapparat, worin die letzten Spuren von Kohlensäure zurückblieben. Der ausgeschiedene kohlensaure Baryt

*) Daſs die salpetrigsauren Aether nur sehr schwierig durch trockenes Aetzkali, und so gut wie nicht durch Kalilauge zersetzt werden, hatte ich schon früher an dem salpetrigsauren Aethyloxyd wahrgenommen.

**) Der kleine Ueberschuſs an Kohlenstoff findet seine Erklärung in der groſsen Menge des beigemengten Stickoxydgases, welches zum Theil von der Kalilauge zurückgehalten werden muſste.

wurde abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die in der Retorte bleibende Oxalsäure wurde gleichzeitig aus der verdünnten, mit Ammoniak neutralisirten und mit Essigsäure angesäuerten Lösung als oxalsaurer Kalk gefällt und als schwefelsaurer Kalk gewogen.

Aus 1,334 Grm. geschmolzenem Brucin erhielt ich 0,658 kohlensauren Baryt und 0,1910 Grm. schwefelsauren Kalk. Berechnet man den Gehalt an Kohlenstoff im kohlensauren Baryt und in der Oxalsäure, welche der gefundenen Menge von Kalk entspricht, auf 1 Aeq. Brucin (394 Theile), so erhält man 21,9 Gewichtstheile oder 3,7 Aeq. Kohlenstoff. Da in der Retorte etwas Kohlensäure zurückbleiben mufste, sind statt 3,7 Aeq. Kohlenstoff 4 Aeq. anzunehmen. Dieser Bestimmung zufolge treten 4 Aeq. Kohlenstoff in der Form von Oxalsäure und Kohlensäure aus, und da in dem salpetrigsauren Methyloxyd 2 Aeq. Kohlenstoff entweichen, so bleiben für den gelben Körper 46 C — 2 C — 4 C = 40 C übrig. Ich werde denselben *Kakotelin* nennen.

Ich habe mit Kakotelin einige Versuche angestellt, welche mir zeigten, dafs dasselbe eine organische Basis ist, welche, wie alle ähnlichen Nitroverbindungen, sehr geringe Affinität zu Säuren besitzt, so dafs der basische Character desselben von den Chemikern, welche sich früher damit beschäftigt haben, nicht bemerkt wurde. Löst man nämlich das Kakotelin in starker Salzsäure auf und versetzt die Lösung mit Platinchlorid, so scheiden sich nach längerem Stehen voluminöse gelbe Krystallnadeln aus, so dafs zuletzt die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt wird. Verdünnt man dagegen die Lösung von Kakotelin in Salzsäure mit Wasser, so scheiden sich orangegelbe Blättchen aus, welche nach kurzem Waschen keine Chlorwasserstoffsäure enthalten. In diesem Falle wurde das chlorwasserstoffsaure Salz durch

Wasser zerlegt; ich bin nicht gewifs, ob diefs auch mit dem aus verdünnter Salpetersäure krystallisirten Kakotelin der Fall ist; jedenfalls enthalten die Krystalle nach dem völligen Auswaschen mit Wasser keine Salpetersäure mehr, und zeigen dieselbe Zusammensetzung, wie das aus Chlorwasserstoffsäure krystallisirte Kakotelin. Da aber das Auswaschen viel Zeit und Wasser in Anspruch nimmt, und die Krystalle dabei zerfallen, so wäre es möglich, dafs die in der Flüssigkeit gebildeten Krystalle salpetersaures Kakotelin waren. Die aus der Auflösung von Kakotelin in Schwefelsäure sich ausscheidenden gelben Krystalle enthalten nach dem Auswaschen mit Alkohol Schwefelsäure, und sind daher schwefelsaures Kakotelin. Wie viele andere schwache Basen geht das Kakotelin auch Verbindungen mit Metalloxyden ein : so löst es sich in Ammoniak, Kali, oder Barytwasser mit Leichtigkeit; erstere Lösung wird beim Erwärmen grün, zuletzt braun. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Silbersalzen oder essigsaurem Bleioxyd flockige Niederschläge. Ich habe einige dieser Verbindungen analysirt, doch gaben sie nur zum Theil einfache Resultate. Rosengarten bemerkt schon, dafs weder die Verbindungen des Kakotelins mit Silberoxyd, noch die mit Bleioxyd sich von constanter Zusammensetzung erhalten liefsen.

Gerhardt's, Laurent's und Rosengarten's Analysen des aus Brucin dargestellten gelben Körpers sind unter sich zum Theil so abweichend, dafs ich zuerst versuchen mufste, welche von diesen Resultaten als die richtigeren angesehen werden müssen. Sie fanden nämlich in dem bei 100° getrockneten Kakotelin :

	Gerhardt		Laurent		Rosengarten *) a.		b.	
Kohlenstoff	53,4	50,2	53,3	51,5	51,7	51,9	51,6	51,5
Wasserstoff	5,3	5,2	4,6	4,4	5,4	5,5	4,8	4,8
Stickstoff	—	—	—	11,2	13,6	—	12,7	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—

Ich erhielt folgende Resultate :

Aus Salpetersäure krystallisirtes Kakotelin von rein gelber Farbe, die beim Erhitzen auf 110° kaum sich änderte :

1,0510 Grm. lufttrockenes Kakotelin verloren bei 100° 0,0435 Grm. oder 4,1 pC. Wasser. Bei 110° veränderte sich das Gewicht nicht weiter.

I. 0,2955 Grm. bei 100° getrocknet gaben mit Kupferoxyd verbrannt (wobei die Mischung warm vorgenommen wurde) 0,5650 Kohlensäure und 0,1195 Grm. Wasser.

II. 0,6625 Grm. derselben Substanz gaben bei der directen Stickstoffbestimmung 69 CC. Stickstoffgas bei 749 Millimeter Barometerstand und 6° C.

III. 0,3368 Grm. Substanz einer anderen Bereitung gaben ebenso 0,1385 Grm. Wasser und 0,6390 Grm. Kohlensäure.

Aus Chlorwasserstoffsäure krystallisirtes Kakotelin von mehr orangegelber Farbe färbte sich bei 110° noch ein wenig dunkler, ohne jedoch braun zu werden.

0,6069 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0,0112 Grm. Wasser, entsprechend 1,9 pC.

Die trockene Substanz wurde mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, und die Mischung mit in einer Röhre erkaltetem Oxyd im Mörser bewerkstelligt. Die Röhre enthielt eine Rolle Kupferblech.

---

*) Die Substanz a war unmittelbar mit Wasser gefällt; b nochmals aus Salpetersäure krystallisirt.

IV. 0,2526 Grm. gaben 0,4865 Grm. Kohlensäure und 0,1200 Grm. Wasser.

V. 0,2753 Grm. gaben 0,5264 Grm. Kohlensäure und 0,1285 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet geben die Analysen *) :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	52,1	—	51,7	52,5	52,1
Wasserstoff	4,5	—	4,6	5,3	5,2
Stickstoff	—	12,6	—	—	—

Berechnet man die Zusammensetzung des Kakotelins hiernach auf 40 Aeq. Kohlenstoff, so erhält man die Formel $C_{40}H_{22}N_4O_{18}$, welche sich in folgender Weise mit dem Mittel obiger 5 Analysen vergleicht :

			Berechnet		Gefunden im Mittel
40	Aeq.	Kohlenstoff	240	51,9	52,1
22	„	Wasserstoff	22	4,8	4,9
4	„	Stickstoff	56	12,1	12,6
18	„	Sauerstoff	144	31,2	—
1	„	Kakotelin	432	100,0.	

Das aus Salpetersäure umkrystallisirte Kakotelin enthielt 2 Aeq. Wasser (berechnet 3,8 pC.), das aus Salzsäure krystallisirte nur 1 Aeq. Wasser (berechnet 1,9 pC.) Rosengarten's Analysen stimmen mit der angenommenen Formel gleichfalls genau überein.

Ich habe auch das *Platindoppelsalz* des Kakotelins der Analyse unterworfen. Die voluminösen Krystalle wurden auf ein Filter gebracht und zuerst mit Wasser, hierauf aber mit einer Mischung von Alkohol und wenig Aether ausgewaschen. Die ablaufende Flüssigkeit enthielt selbst nach langem Waschen noch ein wenig Chlor, so dafs das Doppelsalz in Aetherweingeist nicht unlöslich zu seyn scheint. Der Rückstand wurde zwischen Fliefspapier gepreſst und an der Luft getrocknet. Er stellte eine citrongelbe Masse

*) Die Analysen IV und V wurden von meinem Bruder Hermann Strecker ausgeführt.

dar, die bei 100° nicht an Gewicht abnahm und beim Erhitzen schwach verpuffte. Es wurde in schwedisches Filtrirpapier eingewickelt, durch vorsichtiges Erhitzen verbrannt.

0,2290 Grm. bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes hinterliefsen hierbei 0,0331 Grm. Platin = 14,4 pC.

0,819 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,121 Grm. Platin = 14,8 pC.

Diefs entspricht der Formel $C_{40}H_{22}N_4O_{18} + HCl + PtCl_2$, welche in 100 Theilen des Platindoppelsalzes 14,8 pC. Platin verlangt.

Kakotelin-Baryt. — Beim Kochen von Kakotelin mit kohlensaurem Baryt entweicht Kohlensäure, und man erhält eine tief braun gefärbte Lösung; beim Erkalten, oder reichlicher auf Zusatz von Alkohol, läfst sie ein braunes Pulver fallen, welches durchaus unkrystallinisch zu seyn scheint. Es ist in Wasser wieder mit brauner Farbe löslich.

0,5825 Grm. im Vacuum getrocknete Substanz verloren bei 120° 0,0610 Grm. Wasser, entsprechend 10,5 pC.

0,5215 Grm. der trockenen Substanz gaben, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 0,1125 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 14,1 pC. Baryt. Auf 1 Aeq. Kakotelin enthält die Verbindung daher 1 Aeq. Baryt; die Formel $C_{40}H_{22}N_4O_{18} + BaO$ verlangt 14,2 pC. Baryt. Die im Vacuum getrocknete Substanz enthält 7 Aeq. Wasser (berechnet 10,5 pC.).

Kakotelin-Bleioxyd und *Kakotelin-Silberoxyd* wurden durch Vermischen der Lösungen von Kakotelin in Salpetersäure mit essigsaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Silberoxyd und tropfenweisen Zusatz von Ammoniak als gelbe flockige Niederschläge erhalten. Der bei 100° getrocknete Bleiniederschlag enthielt 57,6 pC. Bleioxyd, was auf 1 Aeq. Kakotelin ungefähr 6 Aeq. Bleioxyd beträgt, der lufttrockene Silberniederschlag enthielt 21,6 pC. Silber, was etwas über

1 Aeq. Silber auf 1 Aeq. Kakotelin ausmacht. Rosengarten führt an, dafs er das Kakotelin-Silberoxyd nicht von constanter Zusammensetzung erhalten konnte.

Wenn gleich die beiden letzten Verbindungen nicht bestimmt characterisirt sind, so sind doch die Barytverbindung und das Platindoppelsalz vollkommen geeignet die Richtigkeit der angenommenen Formel zu bestätigen. Sie zeigen aber ferner, dafs die Formel $C_{40}H_{22}N_4O_{18}$ *ein* Aequivalent Kakotelin darstellt (oder die Menge, welche mit 1 Aeq. HCl ein neutrales Salz bildet). Dafs schwache Nitrobasen aufser Verbindungen mit Säuren auch mit Metalloxyden bestimmte Verbindungen eingehen, habe ich schon früher an dem *Nitrotyrosin* $C_{18}H_{10}N_2O_{10}$ gezeigt *), welches mit Silberoxyd und anderen Oxyden sich in äquivalenten Verhältnissen vereinigt.

Die Gleichung, welche die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure darstellt, ist hiernach :

$$\underset{\text{Brucin.}}{C_{46}H_{26}N_2O_8}+5(HO,NO_5)=\underset{\text{Kakotelin.}}{C_{40}H_{22}N_4O_{18}}+C_2H_3O_3,NO_5+\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_8}+2NO_4+4HO$$

Es ist hierbei angenommen, dafs die gleichzeitig auftretende Kohlensäure nur von der weiteren Zersetzung der Oxalsäure herrührt.

Dieser Gleichung zufolge entsteht bei der Zersetzung eine ansehnliche Menge von Stickstoffoxydgas; dieses Gas giebt, so lange die Retorte noch atmosphärische Luft enthält, zur Entstehung der von Rosengarten und mir zu Anfang des Versuchs stets beobachteten rothen Dämpfe Veranlassung, welche später verschwinden **); dasselbe schwärzt die Eisenvitriollösung, wie schon Gerhardt beobachtete, der es aber dem Salpeteräther zuschrieb; es geht selbst durch die Eisen-

*) Diese Annalen LXXIII, 77.

**) Die zu Ende des Versuchs auftretenden rothen Dämpfe rühren von der Einwirkung der Salpetersäure auf die Oxalsäure her.

vitriollösung und bewirkt die grüne Färbung (durch die Luft in salpetrige Säure verwandelt), welche der condensirte Methylsalpeteräther zu Anfang besonders zeigt. Ein weiterer Antheil geht unverdichtet in die Luft und giebt sich während des ganzen Verlaufs des Versuchs durch Bildung rother Dämpfe zu erkennen. Ich lege grofsen Werth auf dieses sicher beobachtete Auftreten von Stickstoffoxyd, da es nicht nur Vertrauen zu der angeführten Zersetzungsgleichung erweckt und somit die Formel des Kakotelins weiter verbürgt, sondern auch weil es zeigt, dafs die Bildung des salpetrigsauren Methyloxyds nicht von der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Methylamin herrührt. A. W. Hofmann*) hat vor einiger Zeit beobachtet, dafs Methylamin, Aethylamin und ähnliche organische Basen beim Zusammenkommen mit salpetriger Säure salpetrigsaure Aetherarten liefern. Hierbei müssen aber, der Zersetzungsgleichung :

$$C_2H_5N + 2\ NO_3 = C_2H_3O,\ NO_3 + 2\ N + 2\ HO$$

zufolge, 2 Aeq. Stickstoff frei werden, was bei der Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure nicht der Fall ist. Dafs durch Oxydation des Brucins mit Braunstein und Schwefelsäure Methyloxydhydrat entsteht, ist von Baumert und G. Merck**) vor einiger Zeit sehr wahrscheinlich gemacht worden, und die nun erwiesene Bildung von salpetrigsaurem Methyloxyd aus Brucin erhebt diese Angaben über jeden Zweifel. Es ist aber leicht einzusehen, dafs, wenn durch Oxydation des Brucins (mit Salpetersäure) Methylalkohol entsteht, dieser sich mit der gleichzeitig auftretenden salpetrigen Säure zu salpetrigsaurem Methyloxyd vereinigen mufs.

Die Entstehung und die Eigenschaften des Kakotelins lassen keinen Zweifel darüber, dafs dasselbe eine Nitrover-

---

*) Diese Annalen LXXV, 356.

**) Ebendaselbst LXX, 337.

bindung ist, und dafs die 4 Aeq. Stickstoff desselben theilweise von der Salpetersäure herstammen, theils aber auch unverändert aus dem Brucin sich erhalten haben. Wir besitzen noch kein Mittel, durch Versuche nachzuweisen, wie viele Aequivalente Stickstoff in solchen Verbindungen mit Sauerstoff näher zu Untersalpetersäure vereinigt enthalten sind, und es läfst sich daher nicht direct entscheiden, ob die rationelle Formel des Kakotelins $C_{40}H_{22}N_2X_2O_{10}$ oder $C_{40}H_{22}NX_3O_6$ geschrieben *) werden kann. In ersterem Falle würde das Kakotelin von einer Basis $C_{40}H_{24}N_2O_{10}$, im zweiten Fall dagegen von $C_{40}H_{23}NO_6$ abgeleitet werden müssen. In dem vorliegenden Fall scheint es mir indessen keinem Zweifel zu unterliegen, dafs noch die 2 Aeq. Stickstoff des Brucins in dem Kakotelin sich finden (da unter den Zersetzungsproducten Stickstoffgas fehlt), und dafs zwei weitere Aeq. Stickstoff als Untersalpetersäure vorhanden sind, wonach das Kakotelin von der unbekannten Basis $C_{40}H_{24}N_2O_{10}$ abstammen würde. Damit stimmt auch die Menge des austretenden Wassers (4 Aeq.) überein, da bekanntlich bei der Entstehung von Nitroverbindungen für jedes Aequivalent Untersalpetersäure 2 Aeq. Wasser austreten.

Ich enthalte mich hier, Theorieen über die Beziehungen des Brucins und Strychnins, der beiden stets in Gesellschaft vorkommenden Alkaloïde, mitzutheilen, welche die vorhergehenden Resultate angeregt haben, und erlaube mir nur die Ansicht auszusprechen, dafs eine genauere Untersuchung der Oxydationsproducte des Strychnins geeignet seyn möchte, den noch vollkommen unbekannten Zusammenhang zwischen beiden Alkaloïden aufzudecken.

Aus den angeführten Resultaten kann man schliefsen, dafs das Brucin drei wesentlich verschiedene Atomgruppen

*) $X = NO_4$.

enthält; eine mit 40 Aeq. Kohlenstoff, welche durch Salpetersäure in Kakotelin übergeführt wird, eine zweite mit 4 Aeq. Kohlenstoff, welche durch Salpetersäure oxydirt Oxalsäure (und Kohlensäure) liefert, und eine dritte mit 2 Aeq. Kohlenstoff, welche wir als salpetrigsaures Methyloxyd oder Methyloxydhydrat auftreten sehen. Es bedarf aber noch weiterer Versuche, um die zwei ersten Atomgruppen näher erkennen zu können.

Künstliche Bildung von Taurin;

von *Demselben.*

Die künstliche Bildung der in der Natur sich findenden Stoffe kann man als das Ziel ansehen, nach welchem die organische Chemie strebt. Es läfst sich nicht läugnen, dafs wir noch sehr weit davon entfernt sind, die complexeren Stoffe zusammensetzen zu können, während auf der anderen Seite mancherlei Producte des Pflanzen- oder Thierlebens auch aus der Hand des Chemikers hervorgingen. Seit Wöhler den Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak zusammensetzen lehrte, und damit zeigte, dafs die in dem Organismus thätige chemische Kraft nicht verschieden ist von der chemischen Kraft aufserhalb desselben, haben wir auch organische Stoffe von höherer Zusammensetzung künstlich zu erzeugen gelernt, und ich erinnere hier nur an die (von Gmelin*) als das merkwürdigste Beispiel bezeichnete) Bildung der Milchsäure aus Aldehyd und Blausäure, welche ich vor einigen Jahren gelehrt **) habe.

*) Gmelin's Handbuch der Chemie V, 853.

**) Diese Annalen LXXV, 28.

Zu den zusammengesetzteren Stoffen des Thierorganismus gehört das Taurin, ein characteristischer Gallenstoff, insofern er aus allen Gallen dargestellt werden kann, welcher aufser Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff noch Schwefel unter seinen Bestandtheilen enthält.

Nachdem Redtenbacher die Formel des Taurins $C_4H_7NO_6S_2$ festgestellt und nachgewiesen hatte, dafs das Taurin beim Schmelzen mit Alkalihydraten schwefligsaures Kali liefert, versuchte er, das Taurin aus schwefliger Säure, Ammoniak und Aldehyd zusammenzusetzen, erhielt aber dabei statt Taurin einen damit isomeren ($C_4H_4O_2 + NH_3 + 2\ SO_2 = C_4H_7NO_6S_2$), aber wesentlich davon verschiedenen Stoff, nämlich zweifach-schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak. Dasselbe wird nämlich durch Säuren und Alkalien leicht wieder in seine näheren Bestandtheile, Aldehyd, Ammoniak und schweflige Säure zerlegt.

Ich habe verschiedene Versuche zur künstlichen Bildung des Taurins angestellt, welche ich näher anzuführen mir erlaube.

1) Behandelt man schwefelsaures Methyloxyd mit Ammoniak, so erhält man Sulfomethylan und Holzgeist, nach der Gleichung :

$$\underset{\text{schwefels. Methyloxyd.}}{2\ (C_2H_3O,\ SO_3)} + NH_3 = \underset{\text{Sulfomethylan.}}{C_2H_5NO_6S_2} + \underset{\text{Holzgeist.}}{C_2H_4O_2}$$

Im Falle das schwefelsaure Aethyloxyd sich in ähnlicher Weise verhalten würde, so müfste Taurin oder ein damit isomerer Stoff entstehen, nach der Gleichung :

$$\underset{\text{schwefels. Aethyloxyd.}}{2\ (C_4H_5O,\ SO_3)} + NH_3 = \underset{\text{Taurin.}}{C_4H_7NO_6S_2} + \underset{\text{Alkohol.}}{C_4H_6O_2}$$

Der Versuch hat mir gezeigt, dafs das schwefelsaure Aethyloxyd sich in anderer Weise gegen Ammoniak verhält, und damit eine gepaarte Schwefelsäure bildet, die ich vor

einiger Zeit unter dem Namen Aethaminschwefelsäure beschrieben habe *).

2) Läfst man statt des Ammoniaks Methylamin auf schwefelsaures Methyloxyd einwirken, so bildet sich voraussichtlich ein dem Taurin isomerer Körper :

$$2\ (C_2H_3O,\ SO_3) + C_2H_5N = C_4H_7NO_6S_2 + C_3H_4O_2$$

schwefels. Methyloxyd. Methylamin.

Im Falle hierbei Taurin entstehen sollte, müfste umgekehrt bei der Zersetzung des Taurins mit Alkalien Methylamin frei werden. Man findet nun angegeben, dafs das Taurin mit schmelzendem Kalihydrat Ammoniak entwickele; doch könnte dieses denkbarer Weise mit Methylamin verwechselt worden seyn. Ich habe mich daher durch den Versuch überzeugt, dafs das Taurin in der That nur Ammoniak bei dieser Zersetzung giebt. Das Platindoppelsalz der flüchtigen Base hinterliefs nämlich 43,9 pC. Platin, nahe übereinstimmend mit dem Platingehalt des Platinsalmiaks (44,1 pC.).

3) Das salpetrigsaure Aethyloxyd $C_4H_5O,\ NO_3$ wird von Gerhardt als eine Nitroverbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$ angesehen; so wenig Stütze diese Ansicht auch in dem Verhalten dieser Verbindung findet, so habe ich doch versucht, dieselbe durch schwefligsaures Ammoniak in Taurin überzuführen.

Nach Piria's Untersuchung erleidet das Nitronaphtalin durch schwefligsaures Ammoniak folgende Umsetzung :

$$C_{20}H_7NO_4 + 6\ SO_2 + 2\ HO = C_{20}H_9NS_2O_6 + 4\ SO_3$$

Nitronaphtalin. Naphtionsäure.

Würde der Salpeteräther sich wie diese Nitroverbindung verhalten, so könnte sich Taurin bilden :

$$C_4H_5NO_4 + 6\ SO_2 + 2\ HO = C_4H_7NS_2O_6 + 4\ SO_3$$

salpetrigs. Aethyloxyd. Taurin.

*) Diese Annalen LXXV, 46.

Bei der Zersetzung des Salpeteräthers mit schwefligsaurem Ammóniak entwickelt sich aber Stickstoff, und die Flüssigkeit enthält neben Schwefelsäure noch Aethyloxydschwefelsäure, in Verbindung mit Ammoniak; nach dem Fällen der Schwefelsäure mit Barythydrat bleibt ein auflösliches Barytsalz, welches durch Alkohol nicht gefällt wird, und beim Eindampfen mit allen Eigenschaften des äthyloxydschwefelsauren Baryts hinterbleibt. Die schweflige Säure reducirt daher die salpetrige Säure, und die hierbei entstehende Schwefelsäure vereinigt sich zum Theil mit dem Aethyloxyd.

$$\underset{\text{salpetrigs. Aethyloxyd.}}{C_4H_5O,\ NO_3} + 3\,SO_2 + 2\,HO = \underset{\text{Aethyloxyd-Schwefels.}}{HO,\ C_4H_5O,\ 2\,SO_3} + HO,\ SO_3 + N$$

4) Das isäthionsaure Ammoniak unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Taurin durch die Elemente von 2 Aeq. Wasser: $NH_4O,\ C_4H_5S_2O_7 = C_4H_7NO_6S_2 + 2\ HO$. Es war denkbar, dafs es gelingen würde, diese 2 Aeq. Wasser auszutreiben, wobei Taurin oder ein isomerer Körper entstehen müfste. Es war um so mehr Aussicht dazu vorhanden, als die Isäthionsäure wie das Taurin mit Salpetersäure gekocht werden kann, ohne dafs der darin enthaltene Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird.

Die Isäthionsäure wird nach Regnault aus ölbildendem Gas (wozu man Steinkohlengas anwenden kann) und wasserfreier Schwefelsäure dargestellt, während Magnus sie aus Alkohol oder Aether und wasserfreier Schwefelsäure erhielt. Ich habe mich des letzteren Verfahrens bedient, und die mit Baryt gesättigte Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt, das Barytsalz aber durch kohlensaures Ammoniak zersetzt. Das in rhombischen Tafeln krystallisirte Ammoniaksalz, welches in Weingeist leicht löslich ist, wurde der Einwirkung der Wärme ausgesetzt. Zuerst untersuchte ich, wie hoch das Taurin ohne Zersetzung erhitzt werden kann, und fand, dafs es eine Temperatur von 240° erträgt, ohne sich zu

verändern; es schmilzt hierbei nicht und behält seinen Glanz bei.

Das isäthionsaure Ammoniak schmilzt bei 130° ohne Ammoniak zu verlieren, und kann bis gegen 200° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Bei 210° verliert es an Gewicht und es entweicht Wasser. Ich habe die Temperatur bis 220° steigen lassen, und dieselbe so lange unterhalten, bis der Gewichtsverlust des Salzes 10 bis 12 pC. betrug. Das Salz hatte sich hierbei bedeutend verändert; es war nicht mehr geschmolzen, sondern fest geworden, hatte sich aber auch gefärbt. In Wasser löste sich der Rückstand leicht auf und auf Zusatz von wenig Alkohol wurden aus der Lösung anfangs gefärbte Flocken gefällt, welche abfiltrirt wurden. Die klare farblose Lösung schied auf Zusatz von mehr Alkohol farblose Krystalle ab, welche aus Wasser umkrystallisirt leicht und vollständig in der characteristischen Krystallform des Taurins anschossen. Dieselben waren in Wasser, besonders in der Wärme, leicht löslich, und wurden durch Alkohol gefällt. Die Lösung gab mit Barytsalzen keinen Niederschlag, auch nicht beim Kochen mit Salpetersäure; mit Kalilauge gekocht entwickelte sie kein Ammoniak. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwich Ammoniak und der Rückstand entwickelte mit Säuren schweflige Säure; mit Salpeter geschmolzen entstand Schwefelsäure. Die Krystalle veränderten sich beim Erhitzen auf 240° nicht, und behielten ihre Gestalt und ihren Glanz. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des Taurins überein, und die Entstehung aus isäthionsaurem Ammoniak zeigt, dafs sie auch die Zusammensetzung des Taurins besitzen. *Der durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak dargestellte Stoff ist also identisch mit dem aus Galle gewonnenen Taurin.*

Vermischte chemische Mittheilungen;

von *L. Chiozza* *).

Ueber einige wasserfreie Säuren hat Hr. H. Malerba Untersuchungen angestellt.

Wasserfreie Oenanthylsäure $\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O\\C_7H_{13}O\end{matrix}\right\}O$. — Man erhält diese Substanz durch Zusammenbringen von 6 Aeq. vollständig getrocknetem önanthylsaurem Kali und 1 Aeq. Phosphoroxychlorid. Die Einwirkung tritt von selbst ein, unter Wärmeentwicklung, und es ist kaum nöthig, gegen das Ende der Operation schwach zu erhitzen. Man verfährt im Uebrigen, wie bei der Darstellung aller wasserfreien Säuren.

Der önanthylsaure Baryt wird weniger leicht angegriffen und eignet sich nicht zur Darstellung der wasserfreien Oenanthylsäure. Die letztere ist ein farbloses Oel von 0,91 spec. Gewicht bei 14°. Sie riecht in der Kälte nur schwach und etwas an die wasserfreie Caprylsäure erinnernd; erwärmt riecht sie aromatisch. In unvollkommen verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt nimmt sie einen ranzigen Geruch an. Durch Alkalien wird sie in derselben Weise, wie alle wasserfreien Säuren, zersetzt. Durch Ammoniakflüssigkeit wird sie zu Oenanthylamid.

0,333 Grm. Substanz gaben 0,845 Kohlensäure und 0,315 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	69,0	69,4
Wasserstoff	10,5	10,7.

Bensoyl-Oenanthylat $\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$ erhält man leicht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf önanthylsaures Kali. Es ist

*) Die Formeln in diesen Mittheilungen sind in Gerhardt's Schreibweise. D. R.

ein farbloses Oel von 1,043 spec. Gewicht; sein Geruch ist dem der wasserfreien Oenanthylsäure ähnlich. Frisch bereitet verhält es sich gegen Reagenspapier vollkommen neutral; der Luft ausgesetzt erfüllt es sich rasch mit Krystallen von Benzoësäure.

0,337 Grm. Substanz gaben 0,888 Kohlensäure und 0,230 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	71,9	72,0
Wasserstoff	7,6	7,6.

Das *Cumyl - Oenanthylat* $\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}O$ erhält man in entsprechender Weise, wie die vorhergehende Substanz. Es ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, und riecht ähnlich wie die wasserfreie Oenanthylsäure, doch etwas aromatischer.

0,313 Grm. Substanz gaben 0,850 Kohlensäure und 0,232 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	74,0	74,0
Wasserstoff	8,2	8,6.

Oenanthylamid. — Setzt man wasserfreie Oenanthylsäure zu concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so verdickt sich erstere sogleich und wird zu einer weifsen, aus kleinen Nadeln bestehenden krystallinischen Masse. Die letztere ist Oenanthylamid; um dasselbe rein zu erhalten genügt es, es aus siedendem Wasser umzukrystallisiren, aus welcher Lösung es sich in perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. Es schmilzt bei 95°; bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich unzersetzt.

0,167 Grm. Substanz gaben 0,400 Kohlensäure und 0,175 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	64,8	65,1
Wasserstoff	11,6	11,6.

Wasserfreie Stearinsäure $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{33}O\\C_{17}H_{33}O\end{matrix}\right\}O$. — Diese Verbindung wurde nach dem für die Darstellung der wasserfreien Säuren überhaupt gültigen Verfahren erhalten, aber es hat einige Schwierigkeiten, das Product von einer gewissen Menge Stearinsäurehydrat zu befreien, dessen Bildung sich nicht vermeiden läfst.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,855 Kohlensäure und 0,338 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	77,7	78,5
Wasserstoff	12,5	12,6.

Benzoyl-Stearat $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{33}O\\C_{7}H_{5}O\end{matrix}\right\}O$ erhält man, indem man äquivalente Mengen stearinsaures Kali und Chlorbenzoyl im Oelbade erhitzt, bis der Geruch nach dem letzteren gänzlich verschwunden ist. Man zieht dann die Masse mit siedendem wasserfreiem Aether aus; die filtrirte Lösung giebt bei dem Erkalten glänzende, bei 70° schmelzende Blättchen der genannten Verbindung.

0,277 Grm. Substanz gaben 0,784 Kohlensäure und 0,267 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	77,1	77,0
Wasserstoff	10,3	10,1.

Benzoyl-Myristat $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{27}O\\C_{7}H_{5}O\end{matrix}\right\}O$ erhält man in entsprechender Weise, wie die vorhergehende Verbindung; es scheidet sich aus der Lösung in siedendem Aether bei dem Abkühlen und Verdunsten derselben in glänzenden und vor dem Trocknen durchsichtigen Blättchen ab. Es schmilzt bei 38° zu einer farblosen, bei 36° erstarrenden Flüssigkeit.

Hr. A. Biffi hatte die *Amidverbindungen der Pyroweinsäure* untersucht, ehe er von der Abhandlung Arppe's*) über diesen Gegenstand Kenntnifs hatte. Die Resultate, welche er in Hinsicht auf das *Pyrotartrimid* erhielt, stimmen vollkommen mit den von dem genannten Chemiker erhaltenen überein.

Das Pyrotartrimid läfst sich leicht durch Destillation des pyroweinsauren Ammoniaks erhalten. Es bildet kleine weifse Blättchen, die im Wasserbade schmelzen. Die Analyse derselben gab folgende Resultate, welche mit der Formel $\left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ übereinstimmen.

0,395 Grm. Substanz gaben 0,767 Kohlensäure und 0,230 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	52,9	53,1
Wasserstoff	6,5	6,2.

Durch Anwendung des entsprechenden Anilinsalzes an der Stelle des pyroweinsauren Ammoniaks erhielt Hr. Biffi das *Pyrotartranil*. Man braucht das Salz in einer kleinen Retorte nur etwa 15 Minuten im Sieden zu erhalten; es geht etwas Wasser und Anilin über, und man erhält als Rückstand ein schweres Oel, welches lange Zeit flüssig bleibt und endlich zu kleinen, rosettenförmig gruppirten Krystallen wird. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser; beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet es sich in kleinen weifsen Krystallen aus. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet es sich in ölförmigen Tröpfchen aus, welche beim Erkalten rosettenförmig krystallisiren. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Es schmilzt bei etwa 104° und beharrt noch einige Zeit nach dem Erkalten in dem flüssigen Zustand. Die Analyse

*) Diese Annalen LXXXVII, 228. D. R.

dieser Verbindung ergab Zahlen, welche der Formel $N\left\{\begin{matrix}C_5H_6O_2\\C_6H_5\end{matrix}\right.$ genau entsprechen.

0,350 Grm. Substanz gaben 0,8975 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	69,9	69,8
Wasserstoff	6,0	5,8.

Nach dem Auflösen des Pyrotartranils in Ammoniak und Eindampfen der Lösung im Wasserbade bis zu Syrupconsistenz erhält man beim Erkalten und ruhigen Stehen kleine weifse Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Diese Verbindung scheint der Aminsäure zu entsprechen. Bei der Analyse derselben gaben 0,272 Grm. Substanz 0,635 Kohlensäure und 0,166 Wasser, entsprechend der Formel:

$$N\left\{\begin{matrix}C_5H_6O_2\\C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	63,6	63,7
Wasserstoff	6,7	6,3.

Es scheint hiernach, dafs das pyrotartranilsaure Ammoniak seine Base sehr leicht verliert und zu freier Anilsäure wird. Man kennt übrigens mehrere ähnliche Zersetzungen.

Setzt man salpetersaures Silber zu einer Lösung von pyrotartranilsaurem Ammoniak, so erhält man einen kleinkörnig-krystallinischen Niederschlag, welcher sich bei der Einwirkung des Lichtes leicht bräunt. Bei der Analyse ergab dieses Salz Zahlen, die mit der Formel des pyrotartranilsauren Silbers $N\left\{\begin{matrix}C_5H_6O_2\\C_6H_5\\H\\Ag\end{matrix}\right\}O$ übereinstimmen.

0,320 Grm. Substanz gaben 0,493 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	42,0	42,3
Wasserstoff	3,2	3,2.

Hr. Biffi erhielt noch eine andere neue Anilidverbindung, das *Sulfophenylanilid*. Man erhält sie leicht durch Einwirkung des Sulfophenylchlorürs Cl ($C_6H_5SO_2$) auf das Anilin. Die Einwirkung geht von selbst unter Wärmeentwicklung vor sich, und man erhält eine ölartige Substanz, welche aus der alkoholischen Lösung in prächtigen Prismen mit Pyramidenflächen krystallisirt, die schwach-rosenroth gefärbt sind und kleinen Amethystkrystallen ähnlich sehen. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht in Alkohol, auch in Aether, aber sie lösen sich nur sehr wenig in Wasser. Trockenes Sulfophenylanilid schmilzt bei 110°; in siedendem Wasser schmilzt es gleichfalls zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser.

0,207 Grm. Substanz gaben 0,469 Kohlensäure und 0,095 Wasser.

0,248 Grm. Substanz gaben so viel Ammoniak, um 9 CC. einer Säure zu neutralisiren, von welcher 5 CC. 0,01073 Stickstoff entsprachen.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	61,8	61,8
Wasserstoff	5,0	4,7
Stickstoff	6,0	6,0.

Hr. Biffi beabsichtigt, die Untersuchung der Derivate der Pyroweinsäure noch weiter fortzusetzen.

Gelegentlich einer ganz localen Frage fand sich Hr. A. Frapoli zu *Untersuchungen über Mehl und Kleie* veranlafst, und den Werth verschiedener Mittel zu prüfen, welche man vorgeschlagen hat, um die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kreie zu benutzen. Um vergleichbare Resultate zu er-

halten, begann er seine Untersuchung mit der Bestimmung des Stickstoffgehalts des gebeutelten Mehls und der davon getrennten Kleie.

Das Wasser wurde bestimmt, indem das Mehl und die Kleie während 2 Stunden in einem Oelbad auf 110 bis 120° erhalten wurden.

Der hauptsächlichste Zweck der Untersuchung war, die Menge der plastischen Nahrungsmittel zu ermitteln, welche man der Kleie durch Waschen mit Wasser bei 40° entziehen kann.

Die Analyse des Mehls von normaler Feuchtigkeit ergab folgende Zahlen :

I. 1,058 Mehl gaben 0,151 Platin.

II. 0,596 Mehl gaben 0,100 Platin.

III. 0,690 Mehl gaben so viel Ammoniak, um 7,5 CC. Säure zu neutralisiren, von welcher 5 CC. 0,093 Stickstoff entsprechen.

IV. 0,599 Mehl gaben so viel Ammoniak, um 6,5 CC. solcher Säure zu neutralisiren.

V. 0,465 Grm. Mehl gaben 7,5 CC. Stickgas bei 10° und 750^{mm} Barometerstand.

Diese Resultate geben in Procenten ausgedrückt :

	I.	II.	III.	IV.	V.	im Mittel
Stickstoff	2,01	2,03	2,46	2,33	1,91	2,10,

was 13,10 pC. stickstoffhaltigen Substanzen entspricht, unter der Voraussetzung, dafs diese 16 pC. Stickstoff enthalten.

Das während 2 Stunden auf 110 bis 120° erhitzte Mehl verlor hierbei 13,18 pC. Wasser.

Die Analyse der Kleie von gleicher Feuchtigkeit ergab die folgenden Resultate :

I. 0,683 Kleie gaben so viel Ammoniak um 12 CC. Säure zu neutralisiren.

II. 0,639 Kleie gaben so viel Ammoniak um 11 CC. Säure zu neutralisiren.

III. 0,706 Kleie gaben so viel Ammoniak um 13 CC. Säure zu neutralisiren.

Diese Resultate geben in Procenten ausgedrückt :

	I.	II.	III.	im Mittel
Stickstoff	3,51	3,12	3,39	3,34,

entsprechend 20,8 pC. stickstoffhaltiger Substanzen, unter der gleichen Voraussetzung, dafs die letzteren 16 pC. Stickstoff enthalten.

Bei zweistündigem Erhitzen auf 110 bis 120° verlor die Kleie 14,07 pC. Wasser.

Die Kleie wurde mit ihrem vierfachen Gewicht Wasser von 40° ausgewaschen; die trübe Flüssigkeit, welche etwas Stärkmehl suspendirt enthielt, wurde durch ein Tuch filtrirt und zur Trockne abgedampft, der Rückstand dann bei 100° getrocknet. Die auf diese Art der Kleie entzogenen Substanzen betrugen nahezu 20 pC. von dem Gewichte der letzteren, aber es war wahrscheinlich, dafs sie verhältnifsmäfsig mehr Wasser enthielten, als die Kleie selbst. Die durch Wasser ausgezogenen Substanzen hatten das Ansehen wie getrockneter Leim und einen angenehmen, an den von Brodkruste erinnernden Geruch.

I. 0,469 Grm. dieser Substanzen gaben so viel Ammoniak, als 6,50 CC. der angewendeten Säure entspricht.

II. 0,460 Grm. derselben Substanzen gaben 8,25 CC. Stickgas bei 13° und 747^{mm} Barometerstand.

Diese Resultate geben in Procenten ausgedrückt :

	I.	II.	im Mittel
Stickstoff	2,13	2,07	2,10,

entsprechend 13,4 pC. stickstoffhaltiger Substanzen.

Von der nach dem Auswaschen rückständigen Kleie, gleichfalls nach dem Trocknen bei 100°, gaben I. 0,566 Grm. so viel Ammoniak als 11,5 CC. und II. 0,550 Grm. so viel Ammoniak als 9,5 CC. der angewendeten Säure entspricht; in Procenten :

	I.	II.	im Mittel
Stickstoff	3,0	2,8	2,9,

entsprechend 18 pC. stickstoffhaltiger Substanzen.

Es geht aus diesen Analysen hervor, dafs das Wasser der Kleie nur einen kleinen Theil (etwa $\frac{1}{6}$) der darin enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen entzieht.

Hr. C. Calvi untersuchte *die Producte der trockenen Destillation des fettsauren Kalks*, in der Hoffnung, einiges Licht über das Verhalten der Kalksalze zweibasischer Säuren bei höherer Temperatur zu verbreiten. Die Angaben, welche in dieser Beziehung vorliegen, stimmen in der That nur wenig unter sich überein; während z. B. die Zersetzung des camphersauren Kalks unter diesen Umständen eine sehr einfache ist und derselbe zu kohlensaurem Kalk und Phoron wird, ergiebt der korksaure Kalk bei der trockenen Destillation ein sehr complicirtes Zersetzungsproduct. Ebenso ist es mit dem bernsteinsauren Kalk, dessen Zersetzung indefs noch nicht genügend untersucht worden ist.

Da die Darstellung des fettsauren Kalks ziemlich langwierig ist, konnte man leider nicht mit hinlänglich grofsen Mengen desselben arbeiten, um eine vollständige Untersuchung der Destillationsproducte durchzuführen. Es geht indessen aus den Versuchen, welche Hr. Calvi anstellte, hervor, dafs der fettsaure Kalk ein anderes Verhalten als der camphersaure zeigt. In kleinen Mengen der trockenen Destillation unterworfen gab der erstere ein Oel, welches bei 80° zu sieden begann, dessen Siedepunkt indefs bis über 200° stieg. Das zwischen 80 und 90 Uebergehende wurde besonders aufgefangen; zwischen 90 und 150° gingen kaum einige Tropfen Flüssigkeit über; die zuletzt, bei 150 bis 160° und dann bei 190 bis 200° übergehenden Portionen Destillat wurden gleichfalls besonders aufgefangen.

Die ersten, bei 85° siedenden Portionen des Destillats hatten einen angenehmen und ätherartigen Geruch nach Früchten; sie waren theilweise in Wasser löslich. Bei der Analyse derselben gaben 0,178 Grm. Substanz 0,375 Kohlensäure und 0,235 Wasser; in Procenten ausgedrückt :

Kohlenstoff	57,2
Wasserstoff	14,7
Sauerstoff	27,9.

Von den bei 90° siedenden Portionen, deren Eigenschaften denen der vorhergehenden Portionen ähnlich waren, gaben 0,205 Grm. 0,402 Kohlensäure und 0,240 Wasser, in Procenten :

Kohlenstoff	53,4
Wasserstoff	13,4
Sauerstoff	33,1.

Offenbar gehen diese Analysen auf ein Gemenge mehrerer Substanzen, unter welchen das Aldehyd der Propionsäure enthalten zu seyn scheint. Wenn man die bei 80 bis 90° siedende Flüssigkeit mit Kali-Kalk und dann mit einer Säure behandelt, zeigt sich in der That der Geruch nach Propionsäure.

Die zwischen 156 und 160° siedenden Portionen besitzen einen dem des Oenanthols ziemlich ähnlichen Geruch; sie ergaben bei der Analyse Zahlen, welche den von der Formel des Oenanthols geforderten ziemlich nahe kommen.

Die bei 190 bis 200° siedenden Portionen enthalten mehr Kohlenstoff; diejenigen, deren Siedepunkt über 200° liegt, wurden nicht genauer untersucht.

I. Von der zwischen 150 und 160° siedenden Flüssigkeit gaben 0,227 Grm. 0,615 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

II. Von der bei 190 bis 200° siedenden Flüssigkeit gaben 0,168 Grm. 0,458 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

	I.	II.	Oenanthol
Kohlenstoff	73,8	74,3	73,7
Wasserstoff	10,2	11,1	12,2.

Aufser diesen flüssigen Zersetzungsproducten tritt bei der trockenen Destillation des fettsauren Kalks auch freier Wasserstoff auf, welcher sich, wie Hr. Calvi erkannte, dabei in erheblicher Menge entwickelt.

Hr. C. Banfi untersuchte die *Zersetzung des Santonins durch Kali.*

Setzt man Santonin zu schmelzendem Kali, so färbt sich dieses intensiv roth. Bei dem Erhitzen des Gemenges wird die Färbung noch dunkler, und gleichzeitig entwickelt sich in grofser Menge ein brennbares Gas (wahrscheinlich reines Wasserstoffgas). Die so erhaltene Masse wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und der Destillation unterworfen. Während der Neutralisation des Gemenges scheidet sich eine erhebliche Menge einer harzartigen Substanz ab, welche unzersetztes Santonin zu seyn scheint. Das Destillationsproduct zeigte saure Reaction; nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Eindampfen zu Syrupconsistenz war es nicht zum Krystallisiren zu bringen. Bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung dieses Natronsalzes bildete sich ein weifser Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von reducirtem Silber leicht bräunte. Dieses Kennzeichen, ebenso wie der Geruch des Destillats vor dem Neutralisiren, deutet auf die Anwesenheit von Ameisensäure unter den Producten der Zersetzung des Santonins durch Kali. Die mit Silbersalz versetzte Flüssigkeit gab nach wiederholtem Eindampfen und Filtriren zuletzt kleine weifse Warzen von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des propionsauren Silbers.

Aufser der Ameisensäure und Propionsäure scheint sich bei dieser Zersetzung des Santonins auch Essigsäure zu bilden, aber diese liefs sich nicht im reineren Zustande darstellen und durch die Analyse mit Bestimmtheit nachweisen.

In der Voraussetzung, dafs Essigsäure und Propionsäure die hauptsächlichsten Zersetzungsproducte des Santonins seyen, untersuchte Hr. Banfi, ob das Santonin nicht durch die Einwirkung des Kalis zu Angelicasäure umgewandelt werde. Man weifs bekanntlich, dafs unter denselben Umständen die letztere Säure leicht sich zu Essigsäure und Propionsäure spaltet, und im Uebrigen ist

$$C_{15}H_{18}O_3 + 3\ H_2O = 3\ C_2H_4O_2.$$

Aber der Versuch ergab keine Unterstützung für diese Hypothese.

Chemische Notizen;
von *P. Bolley.*

1) Ueber die Salzsäure als Reagens auf den Bleigehalt englischer Schwefelsäure.

Ehe mir die Notiz Löwenthal's *) bekannt geworden war, hatte ich ebenfalls die Beobachtung gemacht, dafs starke Salzsäure in gewöhnlicher englischer Schwefelsäure eine ganz auffallend starke Trübung hervorbringt und dafs diese vom Bleigehalt der Schwefelsäure herrührt; aber ich habe die Mittheilung derselben unterlassen, weil ich gleichzeitig fand, dafs sie *nicht neu* ist.

Hayes **) berichtet, dafs eine Lösung von schwefelsaurem Bleioxyd in Schwefelsäure durch Zusatz von Salzsäure getrübt werde, weil das gebildete Chlorblei in kaltem Vitriolöl

*) Journ. f. pract. Chemie 1853, Nr. 21.

**) Sill. Am. Journ. of Science XVII, 195; Gmelin's Handb. III, 130.

nicht löslich ist. Wenn es leicht ist, den Bleigehalt des gebildeten Niederschlags darzuthun, so ist doch über dessen Zusammensetzung zu sagen, dafs es nicht durfte als gewifs angenommen werden, er sey Chlorblei.

Wenn die mit Salzsäure versetzte Schwefelsäure gelinde, etwa bis zu 40° C., erwärmt wird, so löst sich der Niederschlag und beim Erkalten tritt aufs neue Trübung ein. Der frisch erzeugte Niederschlag ist fast gallertartig dicklich, getrocknet *amorph*, nach dem Erwärmen erscheint er weniger stark, dagegen deutlich *krystallinisch*. In diesem Zustand setzt er sich noch weniger gerne am Boden ab, als der frische. Es braucht Wochen, bis man die Kryställchen am Boden sich sammeln sieht, und eine grofser Glasballon voll Schwefelsäure ist erforderlich, genug davon zu einer Analyse zu gewinnen. Der frische gallertig-käsige Niederschlag setzt sich etwas schneller und reichlicher ab. Unter dem Mikroscop stellen sich die Krystalle als rectanguläre Flächen dar; ob es quadratische oder rectanguläre Säulen seyen, vermag ich nicht zu entscheiden. Um zu entscheiden, ob der Niederschlag Chlorblei, oder vielleicht eine dem Braunbleierz analoge Verbindung von schwefelsaurem Bleioxyd-Chlorblei sey, habe ich den Niederschlag durch Abgiefsen der Schwefelsäure und Drücken zwischen Thonplatten etwas getrocknet. Mit Wasser behandelt zeigte die erste ablaufende Flüssigkeit neben Schwefelsäure- auch Chlorreaction. Nach längerem Auswaschen wurde getrocknet und 1 Grm. der Analyse unterworfen. Nach dem Lösen und Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff zeigte die Flüssigkeit keine Chlorreaction mehr. Es war durch das Auswaschwasser Chlorblei gelöst und durch die dem Niederschlag noch anhängende Schwefelsäure zerlegt worden, so dafs der Filterrückstand nur aus schwefelsaurem Bleioxyd bestand. Ich habe versucht, die noch von anhängender Schwefelsäure feuchte Masse mit absolutem Alkohol von letzterer Säure zu

reinigen, allein weder wollte sich der Niederschlag daraus absetzen, noch konnte ich filtriren, da derselbe gröfstentheils mit durchging.

Es blieb mir noch übrig, das relative Verhältnifs von Blei und Chlor zu bestimmen und die adhärirende Schwefelsäure aufser Acht zu lassen. In einer nicht abgewogenen Menge des feuchten Niederschlags fand sich durch Fällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff und des Chlors mit Silberlösung 0,611 Grm. Schwefelblei und 0,70 Grm. Chlorsilber. Diefs entspricht nahezu gleichen Aequivalenten von Blei und Chlor; dafs anstatt 0,732 Chlorsilber nur 0,70 erhalten wurde, mag wohl von der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers in dem Ammoniaksalz, das als Lösungsmittel diente, herrühren.

Wird die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Schwefelsäure stärker, als auf 60 bis 70° erwärmt, so geschieht es oft, dafs beim Erkalten der krystallinische Niederschlag ausbleibt, was der Verflüchtigung der Salzsäure zuzuschreiben ist.

Unbedingt ist das schnellste und deutlichste Reagens auf bleihaltige englische Schwefelsäure, Versetzen mit höchstens 1 Volumprocent starker Salzsäure.

---

2) Ammoniaksalze als Lösungsmittel für gewisse schwerlösliche Bleisalze zu analytischen Zwecken.

Als Lösungsmittel für den in der vorangehenden Notiz erwähnten Bleiniederschlag, der neben dem Chlorblei noch schwefelsaures Bleioxyd enthalten konnte, benutzte ich eine Lösung von *salpetersaurem Ammoniak*. Es bedarf durchaus nicht viel von diesem Salz, um beim Erwärmen einen solchen Niederschlag zu lösen. Ich umging damit das Mittel, in Salpetersäure zu lösen, und die damit verbundene Unannehmlichkeit, die sich beim Fällen mit Schwefelwasserstoff ergeben mufste, da immer ein ziemlich starker Säureüberschufs nothwendig gewesen wäre, und noch andere umständlichere Verfahren

der Ueberführung in löslichen Zustand zum Zweck der Chlorbestimmung.

Es mag diefs der Erwähnung werth seyn und zugleich darauf hingewiesen werden, dafs zu analytischen Zwecken für das schwefelsaure Bleioxyd (oder Mengungen desselben, Bleikammernschlamm u. s. w.) eine Salmiaklösung ein sehr förderndes Auflösungsmittel ist. Im erwähnten Fall war ich auf ein anderes Ammoniaksalz, der Chlorbestimmung wegen, angewiesen.

---

3) Steinfilter.

In der unter dem Namen „künstlicher Bimsstein" von Gebr. Hartmuth in Wien in den Handel gebrachten Substanz fand ich ein Mittel zur Herstellung von Filtern, die bei manchen chemischen Arbeiten sehr gute Dienste thun können.

Der künstliche Bimsstein läfst sich ohne Schwierigkeit zu konischen Filtern von etwa 1¼ Linie Wandstärke auf der Drehbank verarbeiten. Die Hauptmasse dieses Bimssteins scheint Quarzsand zu seyn, der mit einem thonigen Bindemittel zusammengearbeitet und gebrannt ist. Nur durch längere Berührung mit concentrirten Mineralsäuren wird von der Steinmasse so viel Thon und Kalk aufgelöst, dafs deren Bestandtheile in der Säure in merklicher Menge sich finden. Die Porosität der Substanz ist eben gerade so beschaffen, dafs bei genannter Wanddicke die Flüssigkeiten noch eben so rasch wie durch gutes Filtrirpapier hindurchlaufen, Trübungen oder Niederschläge zurücklassend. Ich kittete mittelst eines Caoutchoucrings und Erwärmung den Rand eines flacheren Steinfilters auf den Rand eines steileren Glastrichters luftdicht auf, steckte den Trichter mittelst eines durchbohrten Korks luftdicht in die eine Mündung einer Woulf'schen Flasche und verband mit der andern ein Glasrohr. Durch Ansaugen der Luft aus dem letztern konnte bewirkt werden, dafs die Flüs-

sigkeiten auf dem Filter in dünnem Strom, ziemlich schnell, aber ganz von allen trübenden Substanzen befreit, in den luftverdünnten Raum der Flasche abliefen. Neben der Unzerstörbarkeit der Substanz des Filters hat man also ein Mittel, den Filtrationsprocefs sehr zu beschleunigen. Aus Bimssteinstücken von etwas gröfseren Dimensionen, oder durch Einkitten kleinerer Filter in Röhren von der Weite des Filterrandes, so dafs das Filter am untersten Theil der Röhre einen porösen Sack bilden würde, liefsen sich, wie ich glaube, höchst zweckmäfsige Filtrireinrichtungen auch für gröfsere Flüssigkeitsmengen einrichten. Trüber Wein, Essig u. s. w. läuft ganz klar ab; ich fand ein solches Filter sehr vortheilhaft beim Darstellen der Chromsäure, um die Schwefelsäure wegzubringen, und andere Fälle werden sich gewifs genug finden.

Nachschrift zu der Untersuchung des Saponins und Senegins;

von *Demselben.*

Nach Absendung der Zusammenstellung der von mir über das Saponin und Senegin gemachten Beobachtungen *) kam mir das Decemberheft dieser Annalen zu Gesicht, worin sich ein Auszug der mir bis dahin unbekannt gebliebenen Arbeit von Rochleder und Schwarz **) über das Saponin findet. Der gleiche Gegenstand ist auch von Overbeck ***) seither behandelt worden, und ich halte nicht für überflüssig, auf die

*) Diese Annalen XC, 211.

**) Berichte der Wiener Academie XI, 334.

***) Archiv für Pharmacie, Febr. 1854.

Widersprüche hinzuweisen, die sich sowohl unter den neueren Bearbeitungen, als zwischen diesen und den älteren ergeben.

Was zuerst das Saponin angeht, von dem man weifs, dafs es in Gypsophila struthium und in Saponaria vorkommt, und das ich für identisch mit dem in der Senegawurzel gefundenen bitteren Princip, dem Senegin, halte, so ist das Mittel der Analysen eines jeden der verschiedenen Beobachter folgendes :

	Aus Gypsophila struthium				Aus Senega
	Overbeck	Bolley	Bussy	Rochleder u. Schwarz	Bolley
C	46,81	48,58	51,0	52,54	52,96
H	7,51	6,74	7,4	7,27	6,10.

Obschon man aus der Abhandlung von Rochleder und Schwarz erfährt, dafs das Spaltungsproduct des Saponins erst bei lange fortgesetztem Trocknen bei 100° noch beträchtlich an Wasser verliert, und man annehmen dürfte, ein gleiches Verhalten sey dem unmittelbaren bitteren Princip der Pflanze eigen, und trotzdem, dafs meine Analysen des Bitterstoffs der Senega und Seifenwurzel nur im Wassergehalt Differenzen zeigen, lassen sich die Abweichungen nicht auf Unterschiede, die von unvollkommener Austrocknung herrühren, zurückführen. Ich selbst habe die Uebereinstimmung meiner Resultate mehr für zufällig angesehen, und unterliefs nicht, diefs ausdrücklich zu bemerken, da ich nicht mit ganz aschenfreien, und, soweit es das Product aus der Senegawurzel angeht, mit nicht ganz ungefärbten Materien zu thun hatte. Es ist nicht zu verkennen, dafs nicht völlig die gleichen Substanzen der Analyse unterworfen wurden, und Rochleder und Schwarz deuten ebenfalls an, es sey schwer, das Saponin ganz rein zu gewinnen. Auch für das Zersetzungsproduct des Saponins fehlt es an Uebereinstimmung hinsichtlich seiner Elementarzusammensetzung.

Wenn Rochleder und Schwarz — so wenigstens in dem Auszug dieser Annalen — sagen, sie hätten das Zer-

setzungsproduct, das Fremy aus Saponin erhalten hat, nicht darstellen können, so hat das wohl nur den Sinn, dafs sie für das von ihnen analog hergestellte Zersetzungsproduct nicht die gleiche Zusammensetzung finden konnten. Obgleich Fremy dasselbe Aesculinsäure nennt, so versichert er doch, es aus Saponin durch verdünnte Säuren dargestellt zu haben, und ich glaube mit Overbeck (die Frage der Reinheit des Products vor der Hand unberührt lassend), dafs Fremy, wie aus der Beschreibung der Eigenschaften und vornehmlich der Darstellung hervorgeht, den nämlichen Körper unter den Händen hatte, der neuerdings von den genannten Chemikern untersucht wurde.

Es fanden :

	Fremy	Bolley		Overbeck	Rochleder u. Schwarz	
		Aus Senegawurzel	Aus Gypsophyla Mittel von 2 Analysen		bei 120° mehrere Stund. getrocknet	bei 100° 24 Stunden getrocknet
C	57,26	59,20	60,02	63,30	63,35	67,04
H	8,35	7,70	7,60	8,76	8,57	8,88.

Auch hier also ähnlich grofse Verschiedenheiten, die wiederum nicht auf das Austreten von mehr oder weniger Wasser zurückführbar sind. Rochleder und Schwarz geben zwar ihren Resultaten den Ausdruck eines nur im Wassergehalt sich bewegenden Unterschieds, obschon die kohlenstoffreichere Substanz, die sie analysirten, auch die wasserreichere ist, was Beachtung namentlich dann verdient, wenn, wie die angegebene Quelle errathen läfst, mit jedem Product nur Eine Verbrennung vorgenommen worden, und vielleicht die beiden Körper aus zwei verschiedenen Darstellungen herrühren.

Ich habe die der Analyse unterworfene Substanz nicht in der von Rochleder und Schwarz für nothwendig gehaltenen Weise durch Wiederlösen in heifser Essigsäure und Mischen mit Wasser gereinigt. Dafs vom Unterlassen dieser

Vorsicht die Differenz der Analysen abhänge, ist möglich; ich glaube aber Grund zur Vermuthung zu haben, dafs aufserdem von dem Grad und der Dauer der Erwärmung Veränderungen des Spaltungsproducts abhängen, die sich nicht allein auf dessen Wassergehalt beziehen.

Bei der Schwierigkeit, eine unkrystallinische und sonst physikalisch nur wenig characterisirte, wahrscheinlich leicht veränderliche Substanz rein zu gewinnen, mag die Näherung der gefundenen Formel zu einer schon bekannten, allgemeiner verbreiteten, ähnlich beschaffenen Substanz ein nicht abzuweisender Führer seyn. Die Uebereinstimmung, welche das besprochene Product im sehr scharf getrockneten Zustand mit den Analysen der Chinovasäure von Schnedermann und Hlasiwetz zeigt, die Hartnäckigkeit, mit welcher beide das Wasser zurückhalten, und andere Anzeigen geben der Ansicht, dafs beide identisch seyen, unverkennbar eine Stütze.

Wird aber auch diefs zugegeben, so bleiben defswegen doch noch Zweifel genug übrig über die Vorstellung, die man sich von der Spaltung des Saponins in Kohlehydrat und Chinovasäure zu bilden hat. Weder ist die Zusammensetzung des Saponins hinreichend festgestellt, noch ist irgendwie ermittelt, wie grofs die Menge des bei der Spaltung abgeschiedenen Kohlehydrats ist. Ich habe im Verlauf meiner Untersuchung dieser Körper viele Zeit auf Aufhellung der letzteren Frage verwandt, ohne aber, wie ich angegeben, Uebereinstimmung der Resultate zu erhalten. Wenn Roser bei seiner Bestimmung des neben dem Phloretin auftretenden Zuckers auf viele Schwierigkeiten stiefs, so sind die hier auftretenden gewifs noch viel gröfser. Der Zuckergehalt schien mir nicht nur je nach der Zeit von der Ausscheidung des Spaltungsproducts an Schwankungen zu unterliegen, sondern auch in der frischen Lösung nach eben erfolgtem Erwärmen mit der Säure wollte sich kein Einklang ergeben.

Das glaubte ich als eine Andeutung nehmen zu dürfen für die Veränderlichkeit des Spaltungsproducts.

Gewifs scheint mir nach Allem, dafs die Verhandlungen über diese Stoffe noch nicht als geschlossen angesehen werden dürfen.

Ueber das Vorkommen von Propylamin in den Blüthen von Crataegus oxyacantha;

von Dr. *Wilh. Wicke.*

Die Blüthen von Crataegus oxyacantha haben einen eigenthümlichen, an faule Fische erinnernden Geruch. Derselbe haftet stundenlang an den Fingern, und tritt am Deutlichsten beim Zerquetschen der frisch aufgebrochenen Blüthen hervor. Schon im letzten Frühjahr machte ich einen Versuch, ob vielleicht Propylamin aus den Blüthen zu erhalten seyn möchte, konnte aber damals keine für eine quantitative Bestimmung hinreichende Menge Blüthen bekommen.

Inzwischen hat Wittstein (dessen Vierteljahresschr. II, 402) dieselbe Beobachtung gemacht. Er wandte zu seiner Untersuchung 6 Unzen Blüthen (von Pyrus communis) an, die er mit verdünnter Kalilauge destillirte. Aus dem Destillate stellte er 1 Gran des schwefelsauren Salzes dar, welches er nur an dem Merkmal, dafs es mit Kalilauge einen penetranten Häringsgeruch entwickelte, als schwefelsaures Propylamin erkannte. In den Blüthen von Crataegus monogyna und Sorbus aucuparia ist nach Wittstein ebenfalls Propylamin enthalten.

Immerhin schien mir noch eine quantitative Bestimmung nothwendig zu seyn, um mit Gewifsheit die Gegenwart von Propylamin zu constatiren. Zu dem Ende wurden mehrere

Pfunde der Blüthen gleich nach dem Aufblühen eingesammelt, zerquetscht und mit verdünnter Natronlauge destillirt. Das zuerst Uebergehende zeigte den bekannten Geruch am stärksten. Das Destilliren wurde so lange fortgesetzt, als das Destillat noch deutlich alkalische Reaction zeigte. Dasselbe wurde dann mit Salzsäure neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die erhaltene Salzmasse wurde mit Aether-Alkohol digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Es fiel ein hellgelbes krystallinisches Pulver.

0,1505 Grm. des Platinsalzes wurden in einem Porcellantiegel durch Glühen zersetzt. Erhalten wurden 0,0558 Gran Platin. Diese entsprechen 37,2 pC. Platin, welche mit der berechneten Menge Platin zusammenfallen.

Mehr noch als in den Blüthen ist in den weiter entwickelten Knospen das Propylamin enthalten. Während des Blühens verdunstet es allmälig, so dafs die älteren Blüthen den Geruch fast gar nicht mehr zeigen. Es soll nach Wittstein als eine Art Secret aus dem Blüthenboden ausschwitzen.

Ueber die Bildungs- und Bereitungsweise des Aethylamins;

von Dr. *A. Göfsmann*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Göttingen.

Bei Versuchen über das Aldehyd-Ammoniak beschäftigte ich mich auch mit der von Redtenbacher*) entdeckten, mit dem Taurin isomeren Verbindung desselben mit schwefliger Säure, und fand, dafs sie beim Erhitzen mit Kalk ein ammoniakalisch riechendes und dabei brennbares Gas ent-

*) Diese Annalen LXV, 37.

wickelte, das nach diesen Eisenschaften Aethylamin seyn konnte, um so mehr, als es sich nach kurzer Ueberlegung zeigte, dafs nach Redtenbacher's Analyse jene Verbindung so zusammengesetzt ist, dafs, wenn man sich die zwei Atome schweflige Säure durch die zwei Atome Sauerstoff des Aldehyds in Schwefelsäure verwandelt denkt, der Rest der Elemente geradeauf Aethylamin bildet, nämlich $C^4H^4O^2 + NH^3 + 2\ SO^2 = 2\ SO^3$ und C^4H^7N = Aethylamin. — Es konnte also durch die Einwirkung des Kalks bei höherer Temperatur eine solche Theilung wirklich stattfinden. Bei näherem Studium dieses Verhaltens hat sich diese Vermuthung vollkommen bestätigt, und ich glaube, auf diese Weise zugleich den Weg gefunden zu haben, wie diese merkwürdige Base am leichtesten zu erzeugen und zu bereiten ist.

Zur genaueren Constatirung des Verhaltens stellte ich mir zuerst das saure schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak in fester und reiner Form dar, indem ich in eine Lösung von Aldehyd-Ammoniak in Alkohol getrocknetes schwefligsaures Gas bis zur Sättigung einleitete. Die ausgeschiedene krystallinische Verbindung wurde getrocknet, mit dem Vierfachen eines Gemenges von Aetzkalk und Kalkhydrat vermischt, in eine Retorte gefüllt, noch mit einer Schicht Kalk bedeckt, und rasch und stark erhitzt. Das sich entwickelnde Gas wurde in verdünnte Salzsäure geleitet.

Als die Retorte am Boden glühte und die Flüssigkeit in der Vorlage zurückzusteigen drohte, wurde die Operation unterbrochen. Die Flüssigkeit wurde fast zur Trockne verdunstet und die zurückbleibende Salzmasse zur Entfernung eines möglichen Salmiakgehalts in einem Gemische von Alkohol und Aether gelöst, nach dessen Verdunstung das Salz in Gestalt einer blätterig-krystallinischen Masse zurückblieb. Es ist sehr hygroscopisch, leicht schmelzbar, in starkem Alkohol leicht löslich, und entwickelt mit concentrirter Kalilauge

den eigenthümlichen ammoniakalischen Geruch des Aethylamins, characterisirt noch dadurch, dafs es brennbar ist.

1,120 Grm. der, längere Zeit bei 100° getrockneten, salzsauren Verbindung gaben 1,95 Chlorsilber, entsprechend 43 pC. Chlor. Die berechnete Chlormenge für das Chloräthylammonium ist 43,5 pC. Chlor. Chlorammonium aber enthält 66,3 Chlor.

Für die Richtigkeit der oben erwähnten Erklärung des Vorganges war es von Interesse, die Menge von Aethylamin zu bestimmen, die man aus einer gegebenen Menge des sauren schwefligsauren Aldehyd-Ammoniaks erhält. Es wurden daher 5 Grm. dieser Verbindung auf die oben angegebene Weise behandelt. Ich erhielt 3 Grm. in Alkohol lösliches salzsaures Salz. Nach der Rechnung müfste man 3,3 Grm. erhalten.

Um auf diese Weise Aethylamin zu bereiten, hat man nun gar nicht die umständliche Darstellung von krystallisirtem Aldehyd-Ammoniak nöthig, sondern man nimmt das rohe aldehydhaltige Destillat, wie es aus Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird, versetzt es mit der gehörigen Menge saurem schwefligsaurem Ammoniak, verdunstet zur Trockne, vermischt die vollständig getrocknete Salzmasse mit dem Kalkgemenge und unterwirft die Masse der Destillation. Es ist dabei nothwendig, die Masse sogleich zu destilliren und möglichst rasch und stark zu erhitzen, weil sonst Aldehyd und Ammoniak übergehen. Letzteres erhält man in der vorgeschlagenen Salzsäure stets als Einmengung, wenn man einen Ueberschufs von schwefligsaurem Salz angewandt hat. Der so gebildete Salmiak ist aber leicht durch ein Gemisch von Alkohol und Aether, womit man die Salzmasse behandelt und worin dieser unlöslich ist, zu entfernen. Dieses Verfahren, das rohe Aldehydgemenge statt der krystallisirten Ammoniakverbindung anzuwenden, gewährt noch

den Vortheil, dafs man allen Aldehyd zur Bildung von Aethylamin verwendet, und weniger durch Verdunstung verliert.

Da es nach den Beobachtungen von Bertagnini*) eine Eigenschaft der Aldehyde überhaupt ist, analoge Verbindungen mit dem sauren schwefligsauren Ammoniak zu bilden, so ist es vorauszusehen, dafs sich alle diese Verbindungen bei der Behandlung mit Kalk analog verhalten werden. Mit diesen Untersuchungen bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Beobachtung über das Chloroform.

Schon vor längerer Zeit habe ich beobachtet, dafs bei der Bereitung der Ameisensäure, durch Zersetzung des Bleisalzes mit trocknem Schwefelwasserstoffgas, ein krystallisirter Körper gebildet wird, der sich in dem Rohr sublimirt, wenn man die Einwirkung durch Wärme unterstützt oder aus dem Schwefelblei die Säure durch Erwärmen auszutreiben sucht. Er bildet farblose Prismen, hat ganz den unangenehmen Geruch einer organischen Schwefelverbindung, ist in Wasser unlöslich, schmilzt beim Erwärmen und sublimirt sich unzersetzt. Er wird stets nur in so kleiner Menge gebildet, dafs die Ermittelung seiner Zusammensetzung bis jetzt unmöglich war. Vielleicht ist er das Formylsulfid, C^2HS^2.

Als Hr. A. Geuther es sich, leider vergeblich, zur Aufgabe machte, die Bildung dieses Körpers in die Gewalt zu bekommen, schien es, bei dem niedrigen Preise des Chloroforms, zweckmäfsig, die zu diesen Versuchen erforderliche Ameisensäure aus Chloroform zu bereiten, zu welchem Zweck

*) Diese Annalen LXXXV, 179. 268.

dasselbe in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol aufgelöst wurde. Hierbei erhitzte sich das Gemische, in welchem bekanntlich sonst die wechselseitige Zersetzung nur allmälig vor sich geht, freiwillig bis zum Sieden und es entwickelte sich, unter Abscheidung von Chlorkalium, in ansehnlicher Menge ein permanentes Gas, welches über kaltem Wasser aufgefangen werden konnte. Dasselbe war brennbar, verbrannte mit grüngesäumter Flamme, und explodirte, mit Sauerstoffgas gemengt, durch den electrischen Funken unter Bildung von Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Wasser. Hiernach ist es unzweifelhaft, dafs dieses Gas die von Regnault entdeckte Verbindung ist, die man als Acetylchlorür, C^4H^3Cl, betrachten kann und die derselbe durch Einwirkung einer Alkohollösung von Kalihydrat auf Chlorelayl, $C^4H^4Cl^2$, erhielt. Da aber, wie auch durch einen Gegenversuch mit selbst bereitetem Material bestätigt wurde, reines Formylchlorid dieses Product nicht liefert, so folgt hieraus, dafs das angewandte Chloroform, welches von einer chemischen Fabrik gekauft war, eine bedeutende Menge Chlorelayl enthalten haben mufs. Hiermit stimmt auch der von Hrn. Geuther gefundene Chlorgehalt, der nur 77 pC. betrug, während reines Formylchlorid 89 pC. Chlor enthalten müfste. Das Chlorelayl enthält aber nur 71,6 pC. Chlor. Es stimmt ferner damit der Umstand, dafs dieses käufliche Chloroform einen bedeutend höheren Siedepunkt hatte, und dafs es durch concentrirte Schwefelsäure, mit der es ohne Zweifel auch schon bei der Fabrikation behandelt war, keine Veränderung erlitt, eine Eigenschaft, die das Chlorelayl mit dem Formylchlorid theilt.

Auf welche Weise dieses käufliche Chloroform dargestellt wurde, ist mir nicht bekannt. Es ist übrigens nicht wahrscheinlich, dafs diese Beimischung von Chlorelayl auf die practische Anwendbarkeit des Chloroforms von Einflufs seyn werde, da wahrscheinlich diese in Eigenschaften, und Zu-

sammensetzung so ähnlichen Körper auch von gleicher Wirkung seyn werden. Käme es darauf an, eine solche Beimischung zu entdecken, so könnte einfach die oben angegebene Reaction als Probe angewendet werden. *W.*

Bereitungsweise des ölbildenden Gases.

Die Bereitung des ölbildenden Gases aus einem Gemische von Alkohol und Schwefelsäure ist bekanntlich mit dem Uebelstand behaftet, dafs die Masse, noch ehe die Zersetzung ganz beendigt ist, zuletzt so schaumig wird, dafs sie unvermeidlich übersteigt. Dem wird vollkommen vorgebeugt, wenn man in das Gemische so viel Sand schüttet, dafs es damit eine dicke, kaum mehr flüssige Masse bildet, und diese nun erhitzt. Hierbei findet durchaus kein Aufblähen statt, die Zersetzung kann bis zu Ende geführt werden, und man erhält fast den ganzen Kohlenstoffgehalt des Alkohols in Form von ölbildendem Gas. Von 50 Gramm Alkohol von 80 pC. Gehalt erhält man über 22 Liter Gas. *W.*

Beobachtung über das Wasserstoffsuperoxyd.

Zu den räthselhaften Erscheinungen, welche das Wasserstoffsuperoxyd darbietet, gehört namentlich auch die, dafs es, vermischt mit einer Säure und in Berührung gebracht mit Mangansuperoxyd, nicht allein die Hälfte seines eigenen Sauerstoffs verliert, sondern zugleich auch die Abscheidung des halben Sauerstoffgehalts des Mangansuperoxyds und die Verwandlung dieses letzteren in ein Manganoxydulsalz veranlafst. Es scheint nicht untersucht zu seyn, ob hierbei die Mengen des Wasserstoffsuperoxyds und des Mangansuperoxyds, die

gleichzeitig zersetzt werden, zu einander in einem bestimmten Aequivalentverhältnifs stehen. Es war denkbar, dafs die Zersetzung in dem Verhältnifs der einfachen Aequivalente beider Superoxyde vor sich gehen werde. Diefs hat sich durch eine Reihe von Versuchen, die Hr. A. Geuther auf meine Aufforderung über diese Frage anstellte, vollkommen bestätigt. Es hat sich gezeigt, dafs für je 1 Aeq. Wasserstoffsuperoxyd, welches durch den Contact mit Braunstein zersetzt wird, 1 Aequivalent von diesem aufgelöst wird, dafs also das aus dem Braunstein entwickelte Sauerstoffvolumen dem aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelten stets gleich ist, dafs also mit der Zersetzung des letzteren auch die des Mangansuperoxyds aufhört, selbst wenn noch freie Säure vorhanden ist.

Es war nicht nöthig, zu diesen Versuchen reines Wasserstoffsuperoxyd zu bereiten; es reichte hin, Bariumsuperoxyd in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu lösen, den Baryt durch Schwefelsäure auszufällen und die filtrirte saure Flüssigkeit anzuwenden. Die Messungen des entwickelten Gases geschahen, wie bei der einen Methode der Stickstoffbestimmung organischer Körper, mit Anwendung einer Gay-Lussac'schen Röhre. Aus der Auflösung des gebildeten Manganoxydulsalzes wurde das Oxydul in der Wärme durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag gewaschen und geglüht, und aus dem erhaltenen Manganoxydoxydul die Menge des aufgelösten Superoxyds und folglich die daraus entwickelte Sauerstoffmenge berechnet. In fünf verschiedenen Versuchen betrug das aus dem Wasserstoffsuperoxyd *und* dem Braunstein entwickelte Sauerstoffvolumen doppelt so viel, als das aus der aufgelösten Braunsteinmenge abgeschiedene Sauerstoffvolumen betragen haben würde. *W.*

Ausgegeben den 30. August 1854.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCI. Bandes zweites Heft.

Beitrag zur Kenntnifs des Leucins;

von Dr. A. Göfsmann.

Braconnot*) hat zuerst das Leucin als Zersetzungsproduct bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Leim, Fleisch und Wolle beobachtet. Seitdem ist es als ziemlich constant auftretendes Product beim Behandeln der Proteïnstoffe des Thier- und Pflanzenreichs, sowohl mit concentrirter Schwefelsäure, als auch mit den kaustischen fixen Alkalien, sowie beim Faulen derselben, nachgewiesen worden. Ich kann hinzufügen, dafs ich es vor Kurzem in der bei der Destillation des Harns zurückbleibenden Kohle gefunden habe; eine Entstehungsweise, mit deren näherem Studium ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Gerhardt und Laurent**) stellten mit Cahours***) fast gleichzeitig $C^{12}H^{13}NO^4$ als Formel des Leucins auf, reiheten es ein unter die Homologe des Glycins, Sarkosins u. s. w., und untersuchten das Verhalten gegen einige Säuren. Strecker bestätigte diese Formel, und stellte durch Einwirkung von

*) Gilbert's Annal. Bd. LXX, S. 395.

**) Compt. rend. XXVII, 256.

***) Compt. rend. XXVII, 265.

NO^3 eine stickstofffreie Säure, die Leucinsäure $= C^{12}H^{12}O^6 = H + C^{22}H^{11}O^5$ daraus dar. — Die Versuche, die ich vor Kurzem über seine Erzeugbarkeit aus Thialdin*) angestellt habe, führten mich darauf, dasselbe überhaupt einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, von der ich die Resultate hier mittheilen will.

Das Leucin zu diesen Versuchen stellte ich aus verschiedenem Materiale dar; einen Theil aus Käse, den andern Theil aus dem Nackenbande eines Pferdes. Abgesehen davon, dafs ich bei dem Letzteren die von Zollikofer**) empfohlene Reinigung vorausgehen liefs, habe ich beide Substanzen einer gleichen Behandlung unterworfen. Die fein zertheilten Massen wurden jede für sich in dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, die Lösung mit gleichen Gewichtstheilen Wasser gemischt, und unter allmäligem Zufügen des verdampfenden Wassers 10 bis 12 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die auf der Oberfläche abgeschiedene Fettschicht entfernt, die Flüssigkeit hinreichend verdünnt, mit überschüssigem Kalkmilch die Schwefelsäure neutralisirt, durch Einleiten von Kohlensäure in das auf 70 bis 80° C. erhitzte Filtrat der überschüssige Kalk gefällt, und auf dem hinlänglich bekannten, von Bopp***) schon angegebenen Wege reines Leucin gewonnen. — Das mit Thierkohle behandelte und aus Alkohol umkrystallisirte Leucin verhielt sich folgendermafsen:

Es bildete ein weifses, krystallinisches, in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer lösliches Pulver; bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigte es sich unter Bildung dicken weifser Nebel vollständig, ohne zu schmelzen. Führt man

*) Diese Annalen, XC, 184.

**) Diese Annalen, LXXXII, 162.

***) Diese Annalen, LXIX, 16.

diese Operation in einem an beiden Enden offenen Glasrohre aus, so verflüchtigt es sich sehr rasch und fliegt, durch den Luftstrom fortgerissen, in starken, wolligen, dem Zinkoxyd ähnlichen Flocken in der Luft herum; erhitzt man es plötzlich stark, so schmilzt es und hinterläfst dann einen kohligen Rückstand. Metallsalze fällten es aus wässeriger Lösung für sich nicht; es wollte mir auch nicht gelingen, einen Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu erhalten; ich wendete zu diesem Versuche mehrmals umkrystallisirtes und auch vorsichtig sublimirtes Leucin an; als Quecksilberlösung bediente ich mich einer zur Harnstoffbestimmung titrirten salpetersauren Quecksilberoxydlösung; ebenso verhielt es sich gegen salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid. Schon Zollikofer*) erhielt dasselbe Resultat, während alle andern Angaben bis auf die neuste Zeit mit der Braconnot'schen Beobachtung übereinstimmen, dafs salpetersaures Quecksilberoxyd einen weifsen voluminösen Niederschlag erzeuge. Ebenso bildete es, wie schon Gerhardt u. Laurent und Cahours zeigten, mit den Säuren sehr leicht lösliche und gut krystallisirbare Verbindungen, desgleichen mit den Metall- und Erdsalzen. Die Verbindung mit Schwefelsäure erhält man recht schön, wenn man die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung des Leucins in verdünnter Schwefelsäure mit absolutem Alkohol mischt. Concentrirte Salpetersäure löste es leicht, und liefert, vorsichtig auf einem Uhrglas eingedampft, besonders bei kleinen Portionen, schöne concentrisch gruppirte Nadeln. Ich rauchte mehrmals concentrirte, von salpetriger Säure freie Salpetersäure darüber ab, konnte aber keine Zersetzung wahrnehmen; wenigstens wollte Platinchlorid keine Reaction auf Ammoniaksalze geben. Für sich im luftfreien Raume scheint sich die wässerige

*) Diese Annalen LXXXII, 162.

Leucinlösung unzersetzt zu erhalten, dagegen entwickelt sie bei Gegenwart von leicht oxydirbaren organischen Stoffen nach einiger Zeit einen unangenehmen, an flüchtige Fettsäuren erinnernden Geruch. Besonders auffallend war diese Erscheinung bei dem Leucin, welches ich mittelst Bleioxydhydrat aus dem Thialdin darstellte; hier verzögerte unter der angeführten Erscheinung das beigemengte essigsaure Kali so lange die Krystallisation des Leucins, dafs ich fast nur Zersetzungsproducte erhielt. Wurde diese syrupartige Masse etwas stark erhitzt, so trat der stechende Geruch nach Ameisensäure auf. Das Zerfallen des Leucins bei Gegenwart einiger Muskelfasern unter Auftreten von Valeriansäure und Ammoniak hat schon Bopp*) beobachtet.

Leucin und Kupferoxyd. Fügt man zu einer wässerigen Lösung des Leucins schwefelsaures Kupferoxyd, so färbt sich die Lösung tiefer blau; setzt man nun die der Schwefelsäure entsprechende Menge Kali hinzu, so bleibt die Flüssigkeit bei überschüssigem Leucin selbst beim Kochen klar. Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat löst sich sehr leicht und in grofser Menge in einer Leucinlösung mit tief lasurblauer Farbe. Kocht man eine Leucinlösung mit überschüssigem Kupferoxydhydrat, so bilden sich, wie es scheint, zwei Reihen von Verbindungen, eine lösliche und eine unlösliche. — Die auf diesem Wege erhaltene unlösliche Verbindung zeigte sich beim Auswaschen mit Wasser von sehr geringer Beständigkeit, indem hierbei stets ein blaugefärbtes Filtrat erhalten wurde, und demnach eine an Oxyd reichere Verbindung zurückblieb. Da die Analyse dieser Verbindung nur unsichere Resultate liefern würde, so habe ich dieselbe unterlassen. Die mit Kupferoxydhydrat durch Kochen gesättigte Leucinlösung wurde vorsichtig im Wasserbade concentrirt. Beim

*) Diese Annalen LXIX, 16.

Erkalten schied sich eine körnig-krystallinische, tiefblaue, dem Kupferoxyd-Ammoniak ähnliche Verbindung aus. Wurde rasch concentrirt, so lagerte sich die Verbindung in Lamellen auf der Oberfläche und am Boden ab. Abgesehen von der Form zeigten sich beide Massen homogen, wurden deshalb gemischt und analysirt.

0,330 Substanz bei 100° C. getrocknet, lieferten 0,4996 Kohlensäure und 0,1988 H; und 0,521 Substanz lieferten 0,120 Cu.

Hiernach besteht die Verbindung aus gleichen Atomen Leucin und Kupferoxyd.

		berechnet	gefunden
C_{12}	72	42,17	41,33
H_{13}	13,0	7,61	6,69
N_1	14,0	8,20	—
O_4	32,0	18,74	—
CuO	39,7	23,25	22,8
	170,7.		

Leucin und Quecksilberoxyd. Eine Leucinlösung wird nicht durch Quecksilberchlorid oder salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt. Kali sowohl als Ammoniak erzeugen dann mit der gemischten Lösung einen weifsen Niederschlag, der bei vorsichtigem Zusatz beider Alkalien, sobald Leucin im Ueberschufs vorhanden ist, wieder in Lösung geht; Kali löst bei hinreichender Menge Leucin, selbst im Ueberschufs zugesetzt, diesen Niederschlag wieder auf. Ich mischte, um die Verbindung zur Analyse darzustellen, Leucinlösung mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, so dafs erstere vorherrschte, und tropfte vorsichtig Kalilauge hinzu, sobald ein Niederschlag entstand. Dieser war weifs, voluminös und setzte sich ziemlich rasch ab; sobald ich ihn aber durch Decantiren auswaschen wollte, quoll er auf, nahm eine gelatinöse, kleisterartige Beschaffenheit an und filtrirte so langsam ab, dafs auf

dem Filter schon der auftretende eigenthümliche Geruch auf eine Zersetzung und Veränderung hinwies. — Getrocknet hatte der Niederschlag eine mehr hornartige Beschaffenheit angenommen. Seine Analyse wurde aus dem angeführten Grunde unterlassen.

Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich sehr leicht in gröfserer Menge in einer Leucinlösung. Da ich hoffte, auf diese Weise eine möglichst constante Verbindung zu erhalten, so löste ich so viel Quecksilberoxyd in einer kochenden Leucinlösung, dafs nach dem Erkalten eben eine Trübung eintrat. Die filtrirte klare Lösung wurde vorsichtig im Wasserbade eingedampft; sie verhielt sich ganz analog der auf gleiche Weise erhaltenen Kupferoxydlösung. Aus der farblosen Lösung schieden sich nämlich zunächst weifse, körnige Massen, dann Lamellen ab. Sämmtliche Producte wurden vereint und lieferten beim Analysiren folgende Resultate:

0,5165 Substanz in einigen Tropfen Salzsäure gelöst lieferten 0,263 HgS.

0,263 HgS entsprechen 0,2448 HgO oder 47,3 pC.

Eine Verbindung von einem Atom Leucin und einem Atom HgO müfste 45,2 pC. HgO enthalten.

Leucin und Bleioxyd. Das Bleioxyd bildet ebenfalls, wie es scheint, zwei Reihen von Verbindungen. Die unlöslichen Verbindungen erhält man, entweder wenn man Leucinlösung mit überschüssigem Bleioxydhydrat kocht, oder dadurch, dafs man zu einem kochenden Gemisch von essigsaurer Bleioxydlösung und Leucin Ammoniak im Ueberschufs fügt. Die Verbindung ist weifs, flockig und jedenfalls in ihrer Zusammensetzung noch variabler, da beim Bleioxyd noch die Neigung, eine Reihe basischer Verbindungen zu bilden, in Betracht kommt. Die lösliche Verbindung nach Analogie der beiden angeführten Metalloxyde darzustellen unterliefs ich, weil die Einwirkung der Kohlensäure der Luft zu schwer

zu vermeiden war. Ich schlug deshalb den von Strecker*) angegebenen Weg ein, und erhielt in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen die Verbindung, welche derselbe bei der Bestimmung des Atomgewichts des Leucins zu Grunde gelegt hat. Sie besteht aus einem Atomgewicht Leucin und einem Atomgewicht PbO. Wahrscheinlich in Folge einer gerade geeigneten Concentration erhielt ich bei einem Versuche, nicht gleich beim Kochen, sondern nach einigem Stehen in einem verschlossenen Glase, ziemlich ansehnliche, ganz wie Lithionglimmer aussehende, drusige, zusammengelagerte, blätterige Krystalldrusen. Sie hatten einen eigenthümlichen grünen Schein, wurden beim Erhitzen gelb, dann rothbraun, ohne ihre Form wesentlich zu ändern, und entwickelten hierbei sehr wenige Leucindämpfe. Sie widerstanden vor dem Glühen längere Zeit der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Glühen, unter Zusatz von Salpetersäure und Schwefelsäure, hinterließen 0,449 der Verbindung 0,535 schwefelsaures Bleioxyd. Es entspricht diese Verbindung demnach einer Verbindung von 1 Atom Leucin mit 9 Atom PbO.

Ich habe außerdem noch das Verhalten des Leucins gegen einige andere Metalloxyde geprüft; es stimmt mit dem bereits Angeführten überein. Die Feststellung der quantitativen Verhältnisse habe ich unterlassen, da wohl unter diesen Umständen anzunehmen war, daſs sie dem bereits Bekannten folgen würden.

Zersetzungsproducte des Leucins. Cahours und Strecker haben bekanntlich aus dem Leucin durch Einwirkung von NO^3 die Leubinsäure dargestellt. Ich vermuthete diese Zersetzung auch durch Chlor, bei Gegenwart von Alkalien, zu bewirken, auf die Weise, wie ich gezeigt habe**), daſs man die Hippursäure in Benzoglycinsäure verwandeln kann.

*) Diese Annalen, LXXII, 91.

**) Diese Annalen, XC, 181.

Zu diesem Zwecke wurde Leucin in überschüssiger Natronlauge aufgelöst und durch die ziemlich verdünnte Lösung vorsichtig ungefähr die zur Verwandlung nothwendige Menge Chlor geleitet. Sobald sich Zersetzungsproducte zeigten, die durch directe Einwirkung des Chlors zu entstehen schienen, unterbrach ich die Operation, liefs das Gemisch unter öfterem Umschütteln kurze Zeit stehen, bis sich keine Gasentwickelung, wahrscheinlich von Stickgas herrührend, mehr zeigte, neutralisirte mit Salzsäure und suchte durch Hinzufügen von Ammoniak die noch etwa vorhandene unterchlorige Säure zu entfernen, concentrirte hierauf und schied durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure die Leucinsäure ab. Dieses Gemisch wurde in einem geeigneten Gefäfse mit Aether geschüttelt, so lange derselbe beim Verdunsten noch einen Rückstand hinterliefs; die gesammelten Aetherauszüge wurden im Wasserbade concentrirt, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und nun mit Barythydrat neutralisirt. Beim Erkalten krystallisirte das Barytsalz in Blättchen aus. Die Ausbeute war jedoch gering; so dafs diese Bereitungsweise, nach meinen bis jetzt gemachten Erfahrungen, keinen Vorzug vor den bereits bekannten zu haben scheint.

Nicht ohne Interesse scheinen mir dagegen die Resultate zu sein, die ich erhielt, als ich Chlor bis nahe zur Sättigung in eine Lösung von Leucin in kohlensaurem Kali einleitete. Eine so behandelte Lösung des Leucins entwickelte nach kurzem Stehen einen heftigen Geruch nach Cyanchlorid. Zur Entfernung des Chlorcyans füllte ich das Gemisch in einen geräumigen Kolben, und sammelte durch gelindes Erwärmen desselben den gröfsten Theil dieser höchst flüchtigen Verbindung in vorgeschlagenes Wasser. Sobald die Entwickelung von Chlorcyan vorüber war, verbreitete der Rückstand in dem Kolben den Geruch nach Blausäure; dieser ging jedoch bald vorüber, und es destillirte bei stärkerem Erwärmen eine

ölartige, in vielem Wasser lösliche, dem Bittermandelöl ähnlich riechende Flüssigkeit über. Sobald das Destillationsproduct fast geruchlos wurde, dampfte ich die immer noch alkalisch reagirende Flüssigkeit im Wasserbade ein. Der Rückstand zeigte während des Concentrirens einen schwachen Geruch nach Valeriansäure, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schied ich dieselbe daraus ab. Das Destillationsproduct einer fractionirten Destillation mit Kalilauge unterworfen, lieferte Valeriansäure und Ammoniak; es enthielt demnach in Uebereinstimmung mit dem Geruch das Valeronitril. Es ist das Auftreten des Valeronitrils bereits schon früher bei andern Behandlungsweisen des Leucins von Liebig beobachtet worden. Die einzelnen Zersetzungsproducte schienen mir so scharf characterisirt und so bekannt, dafs ich die Bestätigung derselben durch die Analyse für unnöthig hielt.

Verschiedene Ansichten sind über die Constitution des Leucins bereits aufgestellt; nach den von mir erhaltenen Zersetzungsproducten könnte man es als die Amidverbindung der Leucinsäure, und die Leucinsäure als eine mit dem Aldehyd der Valeriansäure, dem Valeral, gepaarte Ameisensäure betrachten. Nach dieser Ansicht würde die eben erwähnte Zersetzung auf folgende Weise zu erklären seyn.

$$(C^{10}H^{10}O^2 + C^2H^2O^4) = C^{12}H^{12}O^6 = H + C^{12}H^{11}O^5$$

Valeral-Ameisensäure — Leucinsäure

$$(H + C^{12}H^{11}O^5) + NH^3 = C^{12}H^{13}NO^4 + 2H$$

Leucinsäure — Leucin

$$C^{12}H^{13}NO^4 + 3O = C^{12}H^{10}O^6 + N + H$$

$$C^{12}H^{10}O^6 + 4O = C^{10}H^{10}O^4 + 2CO^2 + 2H$$

Leucinsäure — Valeriansäure.

Neben diesen, anfangs einfach in der angegebenen Reihenfolge stattfindenden Oxydationen, findet später, sobald alles einfach-kohlensaure Kali in doppelt-kohlensaures Salz

übergeführt ist, die directe Einwirkung der unterchlorigen Säure auf das Leucin statt; ebenso finden durch die Temperaturerhöhung wohl auch die tiefergreifenden Zersetzungsproducte des Leucins ihre Erklärung.

$$C^{12}H^{13}NO^4 + \dot{K}\dot{C} + \dot{C}lO = C^{10}H^{10}O^4 + C^2NH + K\dot{C}l + \dot{H}$$

$$CyH + ClO = CyCl + \dot{H}.$$

$$C^{12}H^{13}NO^4 + 3\,O = C^{10}H^{10}N + 2\,\dot{C}O^2 + 3\,\dot{H}.$$

Waren diese Schlussfolgerungen aus den Zersetzungserscheinungen richtig, so lag es nahe, zu vermuthen, dass, ganz nach Analogie des von Strecker dargestellten Alanins, sich vielleicht auch das Leucin werde darstellen lassen. Als ich zur Prüfung dieser Idee bereits mit der Darstellung des Aldehyds der Valeriansäure beschäftigt war, kam mir die Arbeit von Dr. Parkinson*) über das Valerol zu Gesicht, worin er am Schlusse bemerkt, dass er mit demselben Versuch beschäftigt sei, was mich veranlasste, ihn meinerseits aufzugeben.

Ueber die Zusammensetzung der Stearinsäure;

von *L. Pebal***).

Der günstige Erfolg, welcher sich aus der von Heintz zur Trennung fetter Säuren angewandten Methode der partiellen Fällung ergeben hatte, bestimmte mich, die von Redtenbacher zu einer Zeit, wo die Methoden der Analyse minder ausgebildet waren, angegebene Zusammensetzung der Stearinsäure mit Zuhülfenahme dieser verbesserten Me-

*) Diese Annalen, XC, 114.

**) Aus den Sitzungsberichten der k. Academie der Wissensch. zu Wien vom Verfasser mitgetheilt.

thode zu controliren. Inmitten meiner Versuche veröffentlichte Heintz seine Zusammensetzung des Hammeltalges, des Menschenfettes und des Wallrathes, worin für die Stearinsäure die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ aufgestellt ist. Ich würde nun meine Arbeit sogleich unterbrochen haben, wenn ich im Stande gewesen wäre, aus der erwähnten Abhandlung die volle Ueberzeugung zu schöpfen, dafs die von Heintz für reine Stearinsäure erklärte Substanz kein Gemenge fetter Säuren gewesen *seyn konnte**).

Der Beweis für die Reinheit einer derartigen Säure ist nur dann hergestellt, wenn es *erwiesen* ist, dafs sich dieselbe durch die geeigneten Scheidungsmittel in verschiedene Substanzen nicht zerlegen läfst. Die Versuche von Heintz zielen nun allerdings darauf ab, diesen Beweis zu liefern; ich glaube aber im Nachstehenden genügende Gründe zu geben, welche zeigen, dafs die erwähnten Versuche nicht geeignet sind, jeden Zweifel über die Individualität der Heintz'schen Stearinsäure auszuschliefsen. Heintz hat die für reine Stearinsäure gehaltene Substanz einer Krystallisation aus so viel Weingeist unterworfen, dafs sich beim Erkalten der Lösung nur eine geringe Menge abschied, die Säure aber dadurch in ihren beobachteten Eigenschaften nicht veränderte. Die Wiederholung dieser Operation führte zu demselben Resultate. Weiter hat Heintz die Säure durch Fällung mit essigsaurer Baryt- oder Bittererde in mehrere Theile geschieden und gefunden, dafs dieselben sowohl im Schmelz-

*) Jeder, der sich mit Untersuchung fetter Säuren beschäftigt hat, wird einsehen, wie leicht man sich in diesem Punkte täuschen kann. Als Beleg dafür erinnere ich nur an das Schicksal der von Heintz selbst längere Zeit für reine Substanzen gehaltenen Anthropinsäure und der Margarinsäure. Ich glaube daher nicht als anmafsend zu erscheinen, wenn ich es unternehme, die nicht vollständig genügende Beweisführung von Heintz durch neue Versuche zu ergänzen.

punkte als in den übrigen beobachteten Eigenschaften mit der zum Versuche verwendeten Säure übereinstimmten.

Wie wenig Schmelzpunkt und andere physikalische Eigenschaften als Kriterien der Identität fetter Säuren jetzt, wo man weder die Glieder der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ vollständig, noch ein Gesetz der Schmelzpunkte von Gemengen derselben kennt, zu bedeuten haben, indem dieselben immerhin noch verschiedenartige Gemenge seyn können; ist wohl begreiflich. Ich glaube auch in meinen Versuchen eine gute Stütze für die Ansicht zu finden, dafs der Schmelzpunkt nur einen sehr unsicheren Schlufs auf die Zusammensetzung der betreffenden Säure erlaubt, und dafs die Elementaranalyse bis jetzt das einzige Mittel ist, wodurch man sich Gewifsheit verschaffen kann. Gegen die Versuche von Heintz wäre nun gar nichts einzuwenden, wenn er durch die Elementaranalyse der vorhin erwähnten Säureportionen eine genügende Uebereinstimmung der Zusammensetzung dieser Theile, sowohl unter sich, als mit der theoretischen Zusammensetzung, nachgewiesen hätte. Die Analysen von Heintz*) zeigen einen Abgang an Kohlenstoff von 0,2 bis zu 0,5 Procent, von denen 0,1 dem gewöhnlichen Fehler der Analyse zugeschrieben werden könnte. Ich glaube, dafs in dem gegebenen Falle solche Analysen eine unsichere Grundlage zur Aufstellung einer Formel bilden, weil hier die möglicherweise verunreinigenden Substanzen der vorausgesetzten Substanz sehr nahe kommen, und weil weder eine bekannte Entstehungsweise, noch die Natur der Zersetzungsproducte jenen Ersatz bietet, der in anderen Fällen noch viel weniger stimmende Analy-

*)

	I	II	III	IV	V	VI	berechnet	
Kohlenstoff	75,58	75,73	75,65	75,71	75,57	75,64	76,06	36 C
Wasserstoff	12,64	12,59	12,67	12,71	12,85	12,67	12,68	36 H
Sauerstoff	11,78	11,68	11,49	11,58	11,58	11,69	11,26	4 O
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

sen als vollkommen genügend erscheinen läfst. Ist nun die Reinheit des Hydrates der Säure nicht vollständig dargethan, so hat die Analyse eines damit dargestellten Salzes selbst dann, wenn dieselbe, wie dieses bei den meisten von Heintz dargestellten Salzen der Fall ist, sehr gut mit der berechneten Zusammensetzung übereinstimmt, nur einen zweifelhaften Werth, indem dasselbe immerhin ein Gemenge verschiedener Salze seyn kann. Dieses Bedenken ist ganz vorzüglich bei den festen fetten Säuren begründet, deren Sättigungspunkt für Basen so wenig markirt ist. Dafür sprechen auch alle älteren Untersuchungen fetter Säuren. Jeder Chemiker, welcher sich damit beschäftigt hat, stellte Salze seiner für rein gehaltenen Säuren dar, und fand die Zusammensetzung wenigstens einiger derselben seiner Ansicht günstig.

Obschon ich zu wiederholten Malen mit Verseifung von Hammeltalg begonnen und Säureportionen so wie Salze derselben erhalten hatte, deren Analysen sehr gut mit der Heintz'schen Formel in Uebereinstimmung zu bringen waren, so konnte ich doch nie so viel davon darstellen, um mich durch weitere Versuche von ihrer Reinheit zu überzeugen. Diese zeitraubenden Versuche haben mich endlich auf den nachstehend beschriebenen Weg geleitet, wobei ich von der Benutzung des Bleizuckers als Scheidungsmittel nicht abging, weil er leicht zu beschaffen ist und wegen seiner grofsen Löslichkeit in Weingeist einigen Vorzug vor anderen Salzen zu verdienen schien. Etwas mehr als 3 Pfund durch Erhitzen im Wasserbade und Abpressen von den Geweben befreiten Hammeltalges wurden mit Kalilauge vollständig verseift. Das durch Zerlegen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Gemenge von fetten Säuren (etwa 3 Pfd.) wurde filtrirt und durch viermaliges Umkrystallisiren aus je 4 Mafs 82 procentigen Weingeist und jedesmaliges starkes Abpressen von den flüssigen und leichter schmelzbaren Säuren befreit.

25 Loth des Rückstandes wurden in 5 grofse Glaskolben gleich vertheilt, in je 5 Mafs 83 procentigen Weingeist unter Erwärmen gelöst, und kochend mit je 1 Loth in Weingeist gelösten Bleizuckers gefällt. Nach etwa 10 Minuten andauerndem Kochen wurden die Niederschläge in warm gehaltenen Trichtern filtrirt und nach dem Abpressen vereinigt*). Diese fünf vereinigten Niederschläge, so wie die daraus abgeschiedenen Säureportionen bezeichne ich mit I. Die Filtrate wieder zum Kochen erhitzt, mit derselben Menge Bleizucker versetzt und siedend filtrirt, gaben den Niederschlag II. Nach dem Erkalten des Filtrates krystallisirte die Portion III heraus, welche mir aber bei einer folgenden Operation durch ein Versehen verloren ging. Mit IV sey der durch Zusatz eines Ueberschusses an Bleizucker in der vom Niederschlag III abfiltrirten kalten Flüssigkeit erzeugte Niederschlag bezeichnet. Diese Bleisalze, so wie alle übrigen, wurden unter Weingeist mit Salzsäure zerlegt, die gebildeten Aether vollständig verseift, und die Seifen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die zur Analyse zu verwendenden Theile wurden durch mehrmaliges Auskochen mit reinem Wasser und Trocknen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden Schwefelsäure vollständig befreit, in wenig Weingeist gelöst, filtrirt, und der Krystallisation überlassen. Die Krystalle zwischen Filtrirpapier durch Abpressen vom Weingeist befreit, wurden in einem Uhrglase geschmolzen, längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, um jede Spur von Weingeist zu entfernen, und sorgfältig auf einen Kaligehalt geprüft.

*) Diese Methode wurde bei allen Fällungen befolgt. Die Bleizuckerlösung wurde jedesmal unter Schwenken der zu fällenden Flüssigkeit sehr allmälig zugegossen. Ich bin bei früheren Versuchen nach der Heintz'schen Methode vorgegangen, wonach die Bildung eines Niederschlages in der heifsen Lösung verhindert wird. Für meine Zwecke schien die erstere Methode vortheilhafter zu seyn, da ich dadurch sogleich Säuren von hohem Schmelzpunkte erhielt.

Die der partiellen Fällung unterworfene Substanz hatte den Schmelzpunkt 68°. Die Schmelzpunkte und Quantitäten der gesammten Portionen waren folgende:

I. (6¼ Loth) 67,9°.

II. (zwischen 5 und 6 Loth) 67,4°.

III. ging verloren.

IV. (5 Loth) 58,5°.

Von der Portion I wurden 6 Loth in 6 Mafs Weingeist gelöst, kochend mit einer weingeistigen Lösung von 2 Loth Bleizucker gefällt und heifs filtrirt. Die von diesem Niederschlage (I, 1) abfiltrirte Flüssigkeit kochend mit der Lösung von 2 Loth Bleizucker versetzt, gab sehr wenig Niederschlag. Ich liefs daher das Ganze erkalten, und erhielt so das Bleisalz I, 2. Quantität und Schmelzpunkte der daraus geschiedenen Säuren waren:

I, 1 (bei 2½ Loth) Schmelzpunkt?

I, 2 (2½ Loth) 66,5°.

I. 0,3045 Grm. von I, 1 gaben im Sauerstoffstrom verbrannt*) 0,8456 Grm. Kohlensäure und 0,3463 Grm. Wasser.

II. 0,3018 Grm. derselben Substanz gaben 0,8394 Grm. Kohlensäure und 0,3455 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	75,73	75,85	75,79
Wasserstoff	12,61	12,72	—
Sauerstoff	11,66	11,43	—
	100,00	100,00.	

*) Der Sauerstoff wurde aus einem Gasometer zugeleitet, und nach vollendeter Verbrennung durch einen langsamen, wenigstens eine halbe Stunde andauernden Strom von trockner und kohlensäurefreier atmosphärischer Luft verdrängt. Vor dem Glasschiffchen mit der Substanz befand sich noch eine etwa 20 Zoll lange Schichte von Kupferoxyd.

Von dieser Substanz (I, 1) wurden 2½ Loth in 5 Mafs Weingeist gelöst, siedend mit der Lösung von 1 Loth Bleizucker gefällt und heifs filtrirt. Die von dem Niederschlage (I, 1 a) abfiltrirte Lösung setzte bei dem Erkalten das Bleisalz I, 1 b ab. Das Filtrat wieder heifs mit 1 Loth Bleizucker gefällt, gab den Niederschlag I, 1 c. Diese Theile wogen :

I, 1 a (19,1 Grm.) Schmelzpunkt 69,1°.
I, 1 b (2,7 Grm.) „ 69,0°.
I, 1 c (11,0 Grm.) „ 68,9°.

I. 0,3033 Grm. von I, 1 a gaben 0,8438 Grm. Kohlensäure und 0,3483 Grm. Wasser.

II. 0,3049 Grm. von I, 1 b gaben 0,8448 Grm. Kohlensäure und 0,3488 Grm. Wasser.

III. 0,3050 Grm. derselben Substanz gaben 0,8469 Grm. Kohlensäure und 0,3512 Grm. Wasser.

IV. 0,3068 Grm. von der Portion I, 1 c gaben 0,8499 Grm. Kohlensäure und 0,3505 Grm. Wasser.

V. 0,2998 Grm. von I, 1 c lieferten 0,8324 Grm. Kohlensäure und 0,3450 Grm. Wasser. Diese Substanzen enthielten somit in 100 Theilen :

	I, 1 a.	I, 1 b.			I, 1 c.		
	I.	II.	III.	Mittel.	IV.	V.	Mittel.
Kohlenstoff	75,87	75,57	75,74	75,65	75,55	75,72	75,63
Wasserstoff	12,76	12,69	12,79	—	12,70	12,78	—
Sauerstoff	11,37	11,74	11,47	—	11,75	11,50	—
	100,00	100,00	100,00	—	100,00	100,00	—

Diefs sind ungefähr dieselben Zahlen, wie sie Heintz zur Begründung der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ angiebt. Diese verlangt in 100 Theilen :

	Aeq.		
Kohlenstoff	36	216	76,05
Wasserstoff	36	36	12,68
Sauerstoff	4	32	11,27
		284	100,00.

Es ist nun die Frage zu erörtern, ob diese Differenzen in Kohlenstoffgehalt auf Rechnung der Fehler der Analyse kommen, oder ob sie durch eine Verunreinigung bedingt seyen; ferner, ob die verunreinigende Substanz in gröfserer Menge vorhanden seyn könne? Um über den ersten Punkt Aufschluſs zu erlangen, fand ich für gut, den Grad der Genauigkeit meiner Analysen durch die Analyse von Zucker zu ermitteln.

I. 0,3075 Grm. bei 100° getrockneten, besten, vollkommen aschefreien Rohrzuckers gaben, unter denselben Verhältnissen verbrannt, wie sie bei den vorigen Analysen statt hatten, 0,4748 Grm. Kohlensäure und 0,1828 Grm. Wasser.

II. 0,3048 Grm. gaben 0,4697 Grm. Kohlensäure und 0,1803 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Aeq.	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{12}	72	42,10	42,11	42,03
H_{11}	11	6,43	6,60	6,56
O_{11}	88	51,47	51,29	51,41
	171	100,00	100,00	100,00.

Man sieht, daſs diese Methode der Verbrennung in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt sehr genaue Resultate giebt. Verbrennt man etwas zu schnell, so kann übrigens 0,1 pC. Kohlenstoff leicht verloren gehen.

Daſs die obigen Differenzen weder in fehlerhaften Analysen, noch in einer Veränderung der Substanz durch die chemischen Agentien ihren Grund haben, geht aus der Berechnung der Kohlenstoffmenge des Gemisches der Portionen I 1a, I 1b und I 1c hervor. Diese ergiebt sich nach der Gleichung:

$$\frac{p_1q_1 + p_2q_2 + p_3q_3 + \ldots + p_nq_n}{q_1 + q_2 + q_3 + \ldots q_n} = P,$$

wenn man für p_1, p_2, p_3 die in Procenten ausgedrückten Kohlenstoffgehalte der Substanzen, und für q_1, q_2, q_3 deren Quantitäten setzt. Es ist dann $P = 75{,}76$. Die Theile I 1 a, I 1 b und I 1 c würden also gemischt dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie die Substanz I 1, aus der sie durch Scheidung hervorgegangen sind. Der Abgang an Kohlenstoff kann somit nur durch die Annahme einer verunreinigenden Substanz erklärt werden. Da sich durch die Scheidung der Substanz I 1 in drei Portionen der Kohlenstoffgehalt der ersten derselben der Kohlenstoffmenge einer Säure $C_{36}H_{36}O_4$ nur etwas angenähert hat, ohne ihn zu erreichen oder gar zu überschreiten, während der Gehalt an diesem Elemente in den folgenden Portionen gesunken ist, so kann man (dafür sprechen auch die folgenden Versuche) nicht annehmen, dafs sich in dem Gemenge eine Säure mit mehr als 36 Aequivalenten Kohlenstoff befunden habe. Die Substanz I 1 also, so wie die daraus geschiedenen Theile waren Gemenge einer Säure $C_{36}H_{36}O_4$ und einer oder mehrerer von geringerem Kohlenstoffgehalte. Nimmt man nun an, die verunreinigende Substanz wäre eine Säure $C_{34}H_{34}O_4$ gewesen, so läfst sich ihre Menge in der Portion I 1 durch folgende Gleichungen bestimmen:

$$x + y = 100$$

$$76{,}05\,x + 75{,}56\,y = 75{,}79\,(x + y),$$

worin x Procente der Säure $C_{36}H_{36}O_4$, y solche der Säure $C_{34}H_{34}O_4$, 76,05 der Kohlenstoffgehalt in 100 Theilen der ersten, 75,56 dieser der zweiten sind. 75,79 ist das Mittel der gefundenen Kohlenstoffgehalte der Substanz I 1. Daraus berechnet sich:

$$y = 53.$$

Dieses Resultat scheint ganz unzuverlässig, weil der Werth von y selbst bei geringen Differenzen der Analyse bedeutend schwanken würde. Berechnet man aber den Gehalt an diesen

Säuren in den Portionen I 1a, I 1b und I 1c aus den Analysen derselben, und dann diesen Gehalt für das Gemenge der erwähnten Portionen, so ergiebt sich nahezu dasselbe Resultat. Denn es ist :

für I 1a $y = 36{,}73$
„ I 1b $y = 84{,}63$
„ I 1c $y = 85{,}72$

und somit nach obenstehender Formel :

$$\frac{36{,}73 \times 19{,}1 + 84{,}63 \times 2{,}7 + 85{,}72 \times 11{,}0}{19{,}1 + 2{,}7 + 11{,}0} = 56{,}8.$$

Gegen die Annahme einer solchen Verunreinigung kann man mit Grund die Schmelzpunkte geltend machen, welche sich sowohl bei den erwähnten Substanzen, als bei der von mir möglichst gereinigten Säure sehr wenig unterscheiden. Dagegen könnte man aber erwiedern, dafs nach den Versuchen von Heintz die Säure $C_{34}H_{34}O_4$ nicht bekannt ist. Da die Palmitinsäure schon einen Schmelzpunkt von 62° hat, so dürfte sich der Schmelzpunkt der obigen Säure, wenn sie wirklich existirt, dem der Stearinsäure bedeutend nähern. Die Ansicht von Heintz, dafs in den Fetten blofs Säuren von der allgemeinen Form $C_{2n}H_{2n}O_4$ vorkommen sollen, kann einer weiteren experimentellen Begründung wohl nicht entbehren. Wenn man auch gefunden hat, dafs durch Vermischung von Palmitinsäure mit Stearinsäure der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt wird, so ist damit noch immer kein allgemeines Gesetz ermittelt. Ich mufs übrigens gestehen, dafs mir selbst die obige Annahme minder wahrscheinlich ist. Um für die Thatsachen eine Erklärung zu finden, bliebe dann nichts übrig, als den Werth von y durch die Annahme einer Säure mit bedeutend geringerem Kohlenstoffgehalte zu vermindern. Diese Ansicht gewinnt einigen Halt, weil es sehr wahrscheinlich ist, dafs sich bei der Abscheidung der Bleisalze einerseits die Schwerlöslichkeit der Salze von hohem und ander-

seits die gröfsere Verwandtschaft der Säuren mit minderem Kohlenstoffgehalte geltend macht. Ich hoffe durch die weitere Untersuchung der Portion I 1 c über diesen Punkt Aufklärung zu erhalten.

Um die Säure $C_{36}H_{36}O_4$ rein darzustellen, wurden $\frac{2}{3}$ Loth der Portion I 1 a in 3 Mafs Weingeist gelöst und siedend mit der Lösung von $\frac{1}{4}$ Loth Bleizucker versetzt. Erst nach einigem Kochen entstand der Niederschlag I 1 a α, welcher heifs filtrirt wurde. Nach dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit krystallisirte das Bleisalz I 1 a β. Weiterer Zusatz von Bleizucker brachte in der von letzterem Niederschlage abfiltrirten kalten Flüssigkeit keinen weiteren Niederschlag hervor. Nach Einengen der Flüssigkeit auf die Hälfte kamen nur wenige Flocken von Bleisalz zum Vorschein. Die Analysen der abgeschiedenen Säuren führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,3021 Grm. von I 1 a α gaben 0,8402 Grm. Kohlensäure und 0,3490 Grm. Wasser.

II. 0,3083 Grm. derselben Substanz gaben 0,8439 Grm. Kohlensäure und 0,3491 Grm. Wasser.

III. 0,3036 Grm. von I 1 a β gaben 0,8476 Grm. Kohlensäure und 0,3477 Grm. Wasser.

IV. 0,3090 Grm. der letztern Substanz gaben 0,8443 Grm. Kohlensäure und 0,3485 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I 1 a α		I 1 a β			
	I.	II.	III.	IV.		berechnet
Kohlenstoff	75,84	75,87	76,15	76,01	C_{36}	76,05
Wasserstoff	12,83	12,79	12,71	12,77	H_{36}	12,68
Sauerstoff	11,33	11,34	11,14	11,22	O_4	11,27
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

Es wäre nun noch nöthig gewesen, einen Trennungsversuch mit der Portion I 1 a β anzustellen, welche der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ am besten entspricht; leider hatte ich den gröfsten

Theil derselben schon zu anderen Versuchen benutzt. Trotzdem glaube ich an der Richtigkeit der Heintz'schen Formel der Stearinsäure nicht länger zweifeln zu dürfen, da bei der letzten Scheidung offenbar eine Substanz von höherem Kohlenstoffgehalte hätte resultiren müssen, wenn eine Säure von mehr als 36 Aequivalenten Kohlenstoff vorhanden gewesen wäre. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte konnte ich leider kein Thermometer nach meinem Wunsche benutzen, da einer längst erfolgten Bestellung von Seiten des Mechanikers noch immer nicht entsprochen wurde. Ich mufste mich daher mit einem solchen begnügen, welches mir, seines kleinen cylindrischen Quecksilbergefäfses wegen, noch am tauglichsten erschien. Dasselbe ist luftleer und erlaubt sehr gut eine Abschätzung von 0,1° C. Die Gleichförmigkeit des Calibers läfst Einiges zu wünschen übrig, daher die Angaben bis zu Einem Grade ungenau seyn können. Ich habe Schmelz- und Siedepunkt controlirt und die Angaben für den Normalbarometerstand umgerechnet. Die Ungleichförmigkeit im Caliber, welche in einer sehr allmäligen Erweiterung der Röhre nach oben besteht, beeinträchtigt jedoch die Verläfslichkeit relativer Angaben von sich nahe stehenden Temperaturen ungemein wenig. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in möglichst dünnwandigen Glasröhrchen, von etwa $\frac{1}{2}^{mm}$ Durchmesser im Lichte, aufgesaugt, und diese, an dem Quecksilbergefäfs des Thermometers befestigt, in einer entsprechend grofsen Wassermenge sehr allmälig erwärmt. Zur Controle wurden nach den einzelnen Bestimmungen die Röhrchen paarweise am Thermometer befestigt und die Schmelzpunkte neuerdings beobachtet. Es ist diefs ein Verfahren, welches zur Ermittelung kleiner Differenzen sehr zu empfehlen ist.

Zur besseren Uebersicht der gewonnenen Säureportionen habe ich in der folgenden Tabelle die Schmelzpunkte und Kohlenstoffgehalte derselben zusammengestellt.

Ich finde für unnöthig, die bei der Substanz II angewandten Scheidungsversuche näher auseinander zu setzen, da sie ganz in der bereits angeführten Weise ausgeführt wurden.

Zur Scheidung verwendete Substanz :

S 66,0°

I. S 67,9° — II. S 67,4° — III. ? — IV. S 58,5°

I 1. S ? — I 2. S 66,5° — II 1. S 68,9° — II 2 S 68,4° — II 3. S 65,5°

C 75,79 pC.

II 1 a. S 68,9° — II 1 b S 67,4°

I 1 a. S 69,1° C 75,87 pC. — I 1 b. S 69,0° C 75,67 pC. — I 1 c. S 68,9° C 75,63 pC.

I 1 a α S 69,2° C 75,85 pC. — I 1 a β S ? C 76,08 pC.

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dafs bei dieser Methode zur Trennung fetter Säuren vorzugsweise die *Schwerlöslichkeit* der Salze zur Geltung kommt, denn man kann nicht annehmen, dafs mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes in der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ die Verwandtschaftskraft zunehme.

Zur Feststellung des Aequivalentes der Stearinsäure versuchte ich ebenfalls das Silbersalz derselben darzustellen, da Silberoxyd in der Regel selbst dann noch neutrale, constant zusammengesetzte Verbindungen giebt, wenn andere Basen zu ungenügenden Resultaten führen. Zu dem Zwecke wurde möglichst gereinigte Stearinsäure in 98 procentigem Weingeist gelöst, in die siedende Lösung reines schwach geglühtes kohlensaures Natron gebracht und mit dem Sieden so lange fortgefahren, bis sich eine schwach alkalische Reaction zeigte. Die Lösung wurde nun in einem warm gehaltenen Trichter vom ungelöst gebliebenen kohlensauren Natron abfiltrirt, und das Filtrat, mit etwas Wasser verdünnt, heifs mit einem Ueber-

schusse einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber gefällt. Der Niederschlag wurde dann mit heifsem Wasser gewaschen und nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier über Schwefelsäure und endlich bei 100° getrocknet.

I. Das Silbersalz einer Portion Säure aus einer früheren, hier nicht angeführten Versuchsreihe, deren Analyse 75,95 pC. C und 12,92 pC. H ergeben hatte, enthielt nach zwei Bestimmungen etwa 27,1 pC. Silber. Da das Salz offenbar freie Säure enthielt, kochte ich dasselbe mit Weingeist aus. 0,4078 Grm. desselben gaben 0,1123 Grm. Silber.

II. 0,4131 Grm. aus der Portion I 1 a β bereitet gaben 0,1187 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	36	216	55,23	—	—
Wasserstoff	35	35	8,95	—	—
Sauerstoff	4	32	8,18	—	—
Silber	1	108,1	27,64	27,54	28,73
		391,1	100,00.		

Das letztere Resultat läfst mich an der Zuverlässigkeit meiner Bereitungsweise zweifeln, und ich gebe zu, dafs die Methode von Heintz sicherer zum Ziele führen mag. Die Schwierigkeit der Bereitung vollkommen constant zusammengesetzter Salze führte mich aber auf eine Verbindung, welche sich durch ihre leichte und sichere Darstellungsweise zur Feststellung des Atomgewichtes der Säure von den Salzen empfiehlt, und ich zweifle nicht, dafs dieses auch für andere feste fette Säuren gilt, immer natürlich vorausgesetzt, dafs man sich durch vorläufige Versuche von ihrer Reinheit überzeugt hat. Diese Verbindung ist das *Anilid* der Stearinsäure.

Versetzt man eine warme Lösung von Stearinsäure in Weingeist mit einem Ueberschusse von Anilin, so krystallisirt

beim Erkalten reine Stearinsäure aus der Lösung. Auch wenn man die mit Anilin versetzte Lösung mit Wasser fällt, bekommt man blofs die Säure im Niederschlage. Destillirt man über Stearinsäure einen Ueberschufs von Anilin bei einer Temperatur des Oelbades von ungefähr 280° ab, so bildet sich aus aller vorhandenen Stearinsäure unter Abgabe von Wasser das Anilid derselben. Mehrere Male aus Weingeist umkrystallisirt, erscheint dasselbe in weifsen, ungemein feinen glänzenden Nadeln. Geschmolzen erstarrt es beim Erkalten zu einer festen, strahlig-krystallinischen Masse. Sein Schmelzpunkt liegt bei 93°,6. Eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silber zur Auflösung des Anilids in Weingeist gebracht, bringt keinen silberhaltigen Niederschlag hervor.

I. 0,3105 Grm. bei 100° getrocknet, aus derselben Säure dargestellt, wovon ein Theil zur Bereitung des vorhin unter I angeführten Silbersalzes diente, gaben verbrannt 0,9121 Grm. Kohlensäure und 0,3268 Grm. Wasser.

II. 0,3098 Grm. gaben 0,9089 Grm. Kohlensäure und 0,3220 Grm. Wasser.

III. 0,3028 Grm. aus der Säure I 1 a α bereitet gaben 0,8874 Grm. Kohlensäure und 0,3149 Grm. Wasser.

IV. 0,3026 Grm. derselben Substanz gaben 0,8872 Grm. Kohlensäure und 0,3142 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_{48}H_{41}NO_2$. Diese verlangt in 100 Theilen der Substanz :

		berechnet		gefunden I.	II.	III.	IV.
48 Aeq.	Kohlenstoff	288	80,22	80,10	80,02	79,92	79,97
41 „	Wasserstoff	41	11,42	11,69	11,51	11,56	11,53
1 „	Stickstoff	14	3,90	—	—	—	—
2 „	Sauerstoff	16	4,46	—	—	—	—
		359	100,00.				

Diese Verbindung entsteht somit aus je Einem Aequivalent Anilin und Stearinsäure, unter Angabe von 2 Aequivalenten Wasser.

$$C_{12}H_7N,\ C_{36}H_{36}O_4 - 2\ HO = C_{48}H_{41}NO_2.$$

Aus den Analysen III und IV ersieht man, wie selbst eine vielleicht minder bedeutende Verunreinigung der zur Darstellung der Substanz verwendeten Säure in der Verbindung sich bemerklich macht.

In dem Umstande, dafs neben dem Anilide kein Anil entstanden ist, glaube ich einen Grund mehr sehen zu dürfen, dafs die Stearinsäure nicht zweibasisch ist, denn in der Mehrzahl der Fälle macht sich bei der Darstellung von Aniliden zweibasischer Säuren ein solcher Körper bemerklich.

Da die von Gerhardt entdeckte Bildungsweise der wasserfreien einbasischen Säuren und der Chloride ihrer sauerstoffhaltigen Radicale noch bei keiner der festen fetten Säuren studirt worden ist, so schien es mir interessant, die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf neutrales stearinsaures Kali zu untersuchen.

Vollständig getrocknetes stearinsaures Kali, in einer Glasröhre mit einem Ueberschusse von Phosphoroxychlorid zusammengebracht, erwärmte sich nicht sehr bedeutend. Ich hielt defshalb die Reaction nicht für vollständig beendet, und setzte daher die zugeschmolzene Röhre einer Temperatur von etwa 150° aus. Die Masse quoll dabei zu einer Gallerte auf und färbte sich endlich etwas dunkler. Bei dem Oeffnen der erkalteten Röhre entwich nur etwas Dampf von Phosphoroxychlorid, welches letztere von den neu entstandenen Körpern abdestillirt wurde. Da diese Substanzen schwer flüchtig schienen, so fürchtete ich durch Destillation derselben die ohnedies geringe Menge derselben ganz zu verlieren. Ich behandelte daher die von Phosphoroxychlorid möglichst befreite

Substanz mit Aether, den ich für frei von Weingeist hielt. Die von den Salzen abfiltrirte Lösung, eingedampft, hinterliefs eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten sehr langsam krystallinisch erstarrte. Da ich bemerkte, dafs sich die aus Aether umkrystallisirte Substanz durch Behandlung mit Weingeist nicht veränderte, so wiederholte ich die Krystallisation aus Weingeist so lange, bis die Krystalle vollständig farblos wurden. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 32°,9.

0,3231 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,9097 Grm. Kohlensäure und 0,3752 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Aethers der Stearinsäure.

	berechnet		gefunden
C_{40}	240	76,92	76,79
H_{40}	40	12,82	12,91
O_4	32	10,26	10,30
	312	100,00	100,00.

Wasserfreie Stearinsäure würde 78,55 pC. Kohlenstoff verlangen.

Die Bildung des Aethers der Stearinsäure läfst voraussetzen, dafs der oben zur Lösung angewandte Aether Alkohol enthalten hatte. Seine Entstehung läfst sich in folgender Weise erklären.

$$3\,C_{36}H_{35}KO_4 + PO_2Cl_3 = PO_3K_3 + 3\,C_{36}H_{35}O_2Cl$$

Stearins. Kali — Phosphoroxychlorid — Phosphors. Kali — Stearylchlorid

und

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + C_{36}H_{35}O_2Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{36}H_{35}O_2\end{matrix}\right\}O_2 + HCl$$

Alkohol — Aether der Stearinsäure.

Da es sich also zeigte, dafs der Aether als Lösungsmittel zur Scheidung des Stearylchlorids vom phosphorsauren Natron nicht brauchbar war, so versuchte ich bei einer neu bereiteten Substanz Schwefelkohlenstoff anzuwenden. Nach dem Ver-

dampfen der damit angefertigten Lösung blieb eine Substanz zurück, welche beim Erkalten erstarrte und einen viel tiefer liegenden Schmelzpunkt hatte, als die Stearinsäure. Bei Behandlung mit Kalilauge schien sich ein Theil leichter verseifen zu lassen, als ein anderer. Natrium wirkte selbst in höherer Temperatur ungemein träge ein. — Ich bin leider durch den herannahenden Sommer an der weiteren Untersuchung gehindert worden, da das immer unangenehme Arbeiten mit Phosphoroxychlorid bei höherer Temperatur völlig unerträglich wird.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, zu erwähnen, dafs ich sowohl Aufnahme, als Durchführung dieser Arbeit der Anregung und Aufmunterung des Hrn. Prof. Gottlieb verdanke.

Untersuchungen über die Constitution des Chinins;

von *Adolph Strecker*.

Die Wichtigkeit des Chinins als Heilmittel, die zunehmende Schwierigkeit, dasselbe in ausreichender Menge aus den Chinarinden zu erhalten, und das in Folge davon bedeutende Steigen des Preises dieses unschätzbaren Heilmittels, welches voraussichtlich durch die immer gröfsere Lichtung der Cinchona-Wälder noch steigen wird, haben der von wissenschaftlicher Seite schon länger gehegten Hoffnung, das Chinin künstlich darzustellen, dadurch eine neue Anregung gegeben, dafs von verschiedenen Seiten Preise auf eine solche Entdeckung gesetzt wurden. In der That berechtigen uns die schönen Untersuchungen über die sauerstofffreien Basen von A. Wurtz und A. W. Hofmann, durch welche wir mit einer grofsen Anzahl künstlich dargestellter Basen bekannt

wurden und welche zugleich ein helles Licht über die Constitution der sauerstofffreien Basen verbreitet haben, zu der Hoffnung, dafs es auch gelingen werde, die sauerstoffhaltigen Basen in ähnlicher Weise zusammenzusetzen, wie die sauerstofffreien, wenn erst weitere Versuche die Zusammensetzungsweise der Pflanzenalkalien, worüber wir gegenwärtig noch ganz im Dunkeln uns befinden, aufgehellt haben.

Trotz der grofsen Wichtigkeit des Chinins sind wir mit den chemischen Eigenschaften dieses Alkaloïds weniger bekannt, als mit denen vieler anderen Stoffe, welche an und für sich gar kein Interesse darbieten. Nicht einmal über die procentische Zusammensetzung des Chinins sind die Chemiker einig, und noch viel weniger über die chemische Formel desselben. In Betreff der näheren Constitution hat man noch kaum gewagt, eine Vermuthung zu äufsern.

Bevor man daher daran denken kann, das Chinin zusammenzusetzen, müssen die procentische Zusammensetzung desselben, das Aequivalent, die empirische Formel festgestellt, und die Constitution oder die näheren Bestandtheile des Chinins erforscht werden, und es wird dann die Aufgabe seyn, diese näheren Bestandtheile in anderen Producten der organischen Natur aufzusuchen, oder sie künstlich zu bilden.

Die folgende Untersuchung mag als ein kleiner Beitrag zu diesem Zweck angesehen werden.

In Betreff der chemischen Formel des Chinins sind folgende Resultate zu erwähnen.

Wenn man die älteren Versuche von Pelletier und Dumas, welche zu der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_6$ führten, aufser Betrachtung läfst, so sind es hauptsächlich 3 Formeln, zwischen welchen die Ansichten der Chemiker schwanken. Liebig drückt das Aequivalent des Chinins durch die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$ aus; während Regnault aus seinen Analysen die Formel $C_{41}H_{24}N_2O_4$ ableitete, die nach dem richtigeren

Aequivalent des Kohlenstoffs besser $C_{40}H_{24}N_2O_4$ geschrieben wird; Laurent dagegen gelangte zu der Formel $C_{38}H_{22}N_2O_4$. Die beiden ersten Formeln geben dieselbe procentische Zusammensetzung und nur ein verschiedenes Aequivalent, die dritte dagegen weicht durchaus davon ab.

Lassen wir vorerst die Streitfrage hinsichtlich des Aequivalents des Chinins aufser Betrachtung, da hinsichtlich der Zusammensetzung des Chinins und sämmtlicher Salze kein Unterschied zwischen den beiden Meinungen besteht, so bleibt noch die Frage, ob das Verhältnifs $C_{38}H_{22}N_2O_4$ oder $C_{40}H_{24}N_2O_4$ die wahre Zusammensetzung des Chinins ausdrücke, zu erledigen. Diese Entscheidung ist unabhängig von jeder Theorie und durch das Experiment vollständig zu lösen. Es bedarf hierzu nur einer genauen Bestimmung des Aequivalents und einer genauen Bestimmung der procentischen Zusammensetzung des Chinins.

Die Verbrennungsanalysen des Chinins wurden von Liebig und Regnault nur mit Kupferoxyd ausgeführt, welches bei Körpern von hohem Kohlenstoffgehalt keine Sicherheit für eine vollständige Verbrennung gewährt; Laurent benutzte hierbei noch Sauerstoffgas. Uebrigens stimmen die Analysen dieser drei Chemiker im Gehalt an Kohlenstoff überein. Wertheim hat vor längerer Zeit angekündigt, dafs nach seinen Analysen das Chinin 20 Aeq. C (oder 40 C) enthalte, und nicht 19 C (oder 38 C), wie Laurent annimmt. Da indessen die Versuche Wertheim's nicht weiter veröffentlicht wurden, so lassen sich dieselben nicht bei der Entscheidung zwischen beiden Formeln benutzen.

Ich habe reines schwefelsaures Chinin durch Ammoniak gefällt, den Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Aether behandelt, so dafs der gröfsere Theil des Chinins gelöst wurde. Den durch Verdunsten der Lösung erhaltenen Rückstand behandelte ich abermals mit wenig Aether, und

stellte den gelösten Theil durch Verdunsten in fester Form dar. Der Rückstand wurde zuerst unter der Luftpumpe, hierauf bei 120° getrocknet. Ich verbrannte denselben mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas; der vordere Theil der Röhre enthielt metallisches Kupfer.

Ich erhielt hierbei folgende Resultate.

0,2912 Grm. Substanz gaben 0,7905 Grm. Kohlensäure und 0,1970 Grm. Wasser.

0,2798 Grm. Substanz gaben 0,7600 Grm. Kohlensäure und 0,1890 Grm. Wasser.

Ich stelle die Resultate dieser beiden Analysen neben die von Liebig, Regnault und Laurent, und die nach beiden Formeln berechneten Zusammensetzungen.

Berechnet				Gefunden						
				Liebig		Regnault	Laurent		Strecker	
C_{32}	73,5	C_{40}	74,1	74,2	73,3	73,5	73,3	73,5	74,0	74,1
H_{32}	7,1	H_{24}	7,4	7,6	—	7,6	7,1	7,1	7,5	7,5
N_2	9,0	N_2	8,6	8,1	—	8,5	—	—	—	—
O_4	10,4	O_4	9,9	—	—	—	—	—	—	—
	100,0		100,0.							

Meine Analysen lassen keinen Zweifel, dafs von den beiden angeführten Formeln die mit 40 Aeq. Kohlenstoff die richtige ist, und die folgenden Versuche bestätigen diefs noch weiter.

Auch die Analysen des Platindoppelsalzes, welche Liebig, Laurent und Gerhardt veröffentlicht haben, sprechen entschieden zu Gunsten der Formel mit 40 C; Liebig fand in demselben 26,5, 26,6 und 26,6 pC. Platin; Laurent und Gerhardt erhielten 26,3 bis 26,6 pC. Der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2\,HCl + 2\,PtCl_2$ entsprechen 26,9 pC. Platin. Nach der Formel $C_{32}H_{32}N_2O_4 + 2\,HCl + 2\,PtCl_2$ müfste man 27,4 pC. Platin erhalten. Zwar läfst sich durch Hinzurechnung von Wasser, wie diefs Laurent that, der Platingehalt niedriger

berechnen, aber es ist nirgends bewiesen, dafs das Platindoppelsalz Wasser enthält.

Ich führe noch folgende Analysen zur Bestätigung der gewählten Formel an.

Salpetersaures Chinin. — Versetzt man das officinelle schwefelsaure Chinin mit salpetersaurem Baryt und läfst die Lösung freiwillig verdunsten, so bilden sich grofse durchsichtige prismatische Krystalle. Dieselben wurden aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

0,5865 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 100° 0,0245 Grm. Wasser.

0,2726 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,6205 Grm. Kohlensäure und 0,1615 Grm. Wasser.

Die Analysen führen zu der Formel:

$$C_{40}H_{24}N_2O_4, HO, NO_5 + 2\,HO,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt.

			Berechnet		Gefunden
40	Aeq.	Kohlenstoff	240	62,0	62,1
25	„	Wasserstoff	25	6,5	6,6
3	„	Stickstoff	42	—	—
10	„	Sauerstoff	80	—	—
			387		
2	„	Wasser	18	4,4	4,2.

Ich konnte kein salpetersaures Salz krystallisirt erhalten, welches mehr Salpetersäure enthielt, als obiges.

Schwefelsaures Chinin. — Das officinelle schwefelsaure Chinin enthält nach Regnault 7 Aeq. Krystallwasser, die es bei 120° völlig verliert; nach Robiquet dagegen 8 Aeq. Da das schwefelsaure Chinin an der Luft äufserst leicht verwittert, so ist es nicht leicht, dasselbe von constantem Gehalt an Wasser zu erhalten. Nach Robiquet enthält das an trockener Luft verwitterte Salz noch 2 Aeq. Krystallwasser, eine Angabe, die ich in wiederholten Versuchen bestätigt

fand. Es scheint mir hiernach zweckmäfsig zu seyn, dieses verwitterte Salz als das officinelle anzunehmen, da nur dieses leicht in den Apotheken von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann.

I. 1,9285 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0895 Grm. Wasser.

II. 2,0910 Grm. lufttrockenes Salz einer neuen Krystallisation verloren bei 120° 0,0965 Grm. Wasser.

III. 1,1415 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,3575 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,7915 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,2500 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Formel des lufttrockenen Salzes ist also :

$$C_{40}H_{24}N_2O_4,\ HO,\ SO_3 + 2\ HO.$$

		Berechnet	Gefunden	
			III.	IV.
$C_{40}H_{24}N_2O_3$	333	89,3	—	—
SO_3	40	10,7	10,7	10,8
	373	100,0.		
			I.	II.
$C_{40}H_{24}N_2O_3S$	373	95,4	—	—
2 HO	18	4,6	4,6	4,6
	391	100,0.		

Salpetersaures Silberoxyd-Chinin. — Versetzt man eine alkoholische Lösung von Chinin mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Abwaschen mit Alkohol in kochendem Wasser sich löst. Die klare Lösung gesteht beim Erkalten zu einer kleisterartigen Masse; nach kurzer Zeit aber bilden sich kleine farblose Krystallkörner in derselben, und zuletzt verwandelt sich die ganze kleisterartige Masse in Krystalle, während die Flüssigkeit wie Wasser dünnflüssig wird.

1,2725 Grm. der lufttrockenen Krystalle verloren bei 110° 0,0280 Grm. Wasser, oder 2,2 pC.

1,4040 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren bei 110° 0,0240 Grm. Wasser, oder 1,7 pC.

0,7635 Grm. bei 110° getrocknete Substanz gaben 0,1868 Grm. Chlorsilber und 0,0265 Grm. metallisches Silber, oder 21,6 pC. Silber.

Die Krystalle sind daher nach der Formel : $C_{40}H_{24}N_2O_4 + AgO, NO_5 + HO$ zusammengesetzt, wonach sich 1,8 pC. Wasser und in der trockenen Substanz 21,9 pC. Silber berechnen.

Die Löslichkeit der Krystalle in kaltem Wasser ist sehr gering; 100 Grm. Wasser halten bei 15° nur 0,35 Grm. des Salzes in Lösung.

Nachdem die Frage über die Zusammensetzung des Chinins gelöst war, blieb es noch ungewifs, wie hoch das Aequivalent des Chinins zu setzen sey. Man ist häufig mit der Benennung Aequivalent sehr unconsequent; bald wendet man dieselbe zur Bezeichnung der Gewichtsmengen von gleichem Wirkungswerth an, bald bezeichnet man damit das Molekül oder Atom. So findet man häufig angegeben, das Aequivalent der Phosphorsäure sey durch die Formel PO_5 ausgedrückt, während diese Menge doch 3 Aeq. Schwefelsäure äquivalent ist und daher 3 Aeq. Säure bezeichnet. In ähnlicher Weise giebt man das Aequivalent des Eisenoxyds gleich Fe_2O_3 an; aber diese Menge von Eisenoxyd vertritt 3 Aeq. Kali oder ähnliche Metalloxyde und beträgt daher 3 Aeq. Basis. Nennen wir die Menge von Basis, welche 1 Aeq. Kali (KO) zu vertreten vermag, 1 Aeq. Basis, so bleibt die Frage, ob diese Menge des Chinins durch $C_{20}H_{12}NO_2$ oder durch $C_{40}H_{24}N_2O_4$ dargestellt sey. Bezeichnen wir erstere Menge durch Ch, letztere durch Ch', so ist die Zusammensetzung der wichtigsten Chininsalze :

Ch = $C_{20}H_{12}NO_2$	Ch′ = $C_{40}H_{24}N_2O_4$
Ch + SO_3, HO	Ch′ + 2 (SO_3, HO)
2 Ch + SO_3, HO.	Ch′ + SO_3, HO.
Ch + HCl	Ch′ + 2 HCl
2 Ch + HCl	Ch′ + HCl
Ch + HCl + $PtCl_2$	Ch′ + 2 HCl + 2 $PtCl_2$
2 Ch + NO_5, HO	Ch′ + NO_5, HO
2 Ch + NO_5, AgO.	Ch′ + NO_5, AgO.

Zu Gunsten der ersten Ansicht spricht besonders der Umstand, dafs man in der unorganischen Chemie (welche man häufig als die Richtschnur für die organische annimmt) keine Verbindungen kennt, in welchen auf 1 Aeq. Basis 2 Aeq. Platinchlorid enthalten sind, weshalb die meisten Chemiker diejenige Menge einer organischen Basis, welche in einem Platindoppelsalz mit 1 Aeq. Platinchlorid vereinigt ist, als 1 Aeq. Basis annehmen. Es ist aber damit noch nicht entschieden, ob das Platinchlorid nicht noch in anderen Verhältnissen mit Chlormetallen oder chlorwasserstoffsauren Salzen sich vereinigen könne, und in der That nehmen manche Chemiker an, dafs 1 Aeq. Basis sich entweder mit 1 Aeq. Chlorwasserstoff und 1 Aeq. Platinchlorid vereinigen könne, oder auch mit 2 Aeq. Chlorwasserstoff und 2 Aeq. Platinchlorid. Auf der anderen Seite spricht zu Gunsten der zweiten Ansicht (dafs das Chinin das Aequivalent $C_{40}H_{24}N_2O_4$ besitze) besonders der Umstand, dafs das Salz Ch′ + SO_3, HO neutral reagirt, das Salz Ch′ + 2 (SO_3, HO) dagegen eine saure Reaction besitzt. Wäre ersteres Salz, wie die andere Theorie voraussetzt, ein basisches Salz, so sollte man erwarten, dafs es alkalisch reagire, wie das freie Chinin, und auf der anderen Seite kann man kaum annehmen, dafs ein neutrales Salz einer so starken Base wie Chinin eine saure Reaction besitze, wie diefs mit dem Salz $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 (SO_3, HO) der Fall ist.

Es ist daher erklärlich, dafs die Chemiker, indem sie den einen oder anderen Gründen mehr Gewicht beilegten, zu verschiedenen Resultaten gelangten, und ein bestimmter Beweis möchte auf diese Art kaum zu führen seyn.

Aus den folgenden Versuchen glaube ich dagegen mit gröfserer Sicherheit eine Entscheidung herbeiführen zu können.

Jodäthylchinin. — Bringt man zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Chinin Jodäthyl, so bilden sich nach wenigen Stunden schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln in der Flüssigkeit, deren Menge bei längerem Stehen allmälig zunimmt. Ich habe die Krystalle mit Aether abgewaschen und mit kochendem Wasser behandelt, worin sie sich lösten und beim Erkalten wieder in feinen, zu halbkugelförmigen Massen vereinigten Nadeln auskrystallisirten.

Die Krystalle sind farblos, seideglänzend, sehr leicht, von äufserst bitterem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie verändern weder ihre Gestalt noch ihr Gewicht bei 110°, färben sich aber gelblich; in höherer Temperatur schmelzen sie ohne Gewichtsveränderung und erstarren beim Erkalten glasartig; ein noch stärkeres Erhitzen bewirkt Zersetzung.

Sie lösen sich in kochendem Wasser in reichlicher Menge, wenig in der Kälte; auch in Alkohol sind sie löslich, nicht in Aether. Sie enthalten Jod, welches durch salpetersaures Silberoxyd als Jodsilber abgeschieden werden kann.

Zur Analyse wurden die bei 100° getrockneten Krystalle verwendet. Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas ausgeführt, wobei der vordere Theil der Röhre eine Rolle Kupferblech enthielt, welches zuletzt nicht mehr erhitzt wurde, sobald der Sauerstoff anfing das reducirte Kupfer zu oxydiren. Auf diese Weise wurde kein Freiwerden

von Jod beobachtet, sondern dasselbe blieb bei dem Kupfer zurück.

I. 0,3460 Grm. Substanz gaben 0,6975 Grm. Kohlensäure und 0,1930 Grm. Wasser.

II. 0,2864 Grm. Substanz gaben 0,5760 Grm. Kohlensäure 0,1590 Grm. Wasser.

III. 0,4257 Grm. Substanz gaben 0,2080 Grm. Jodsilber.

Diese Analysen führen zu der Formel :

$$C_{44}H_{29}N_2O_4J,$$

wie folgende Zusammensetzung zeigt :

		Berechnet		Gefunden		
				I.	II.	III.
44 Aeq.	Kohlenstoff	264	55,0	55,0	54,8	—
29 „	Wasserstoff	29	6,0	6,2	6,2	—
2 „	Stickstoff	28	5,8	—	—	—
4 „	Sauerstoff	32	6,7	—	—	—
1 „	Jod	127	26,5	—	—	26,4
		480	100,0.			

Die Entstehung des Jodäthylchinins läfst sich durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Chinin}}{C_{40}H_{24}N_2O_4} + \underset{\text{Jodäthyl}}{C_4H_5J} = \underset{\text{Jodäthylchinin}}{C_{44}H_{29}N_2O_4J}$$

darstellen.

Jodmethylchinin. — Eine entsprechende Verbindung erhält man aus Jodmethyl und Chinin. Man versetzt eine ätherische Lösung von Chinin mit Jodmethyl, und überläfst die Mischung sich selbst. Nach einiger Zeit scheiden sich nadelförmige Krystalle von Jodmethylchinin ab, die in allen Beziehungen dem Jodäthylchinin ähnlich sind.

Die bei 110° getrockneten Krystalle wurden analysirt.

0,2412 Grm. Substanz gaben 0,4792 Grm. Kohlensäure und 0,1285 Grm. Wasser.

0,3624 Grm. Substanz gaben 0,1895 Grm. Jodsilber.

Diese Resultate stimmen mit der Formel :

$$C_{42}H_{27}N_2O_4J$$

überein, wie folgende Zusammensetzung zeigt.

			Berechnet		Gefunden
42	Aeq.	Kohlenstoff	252	54,1	54,2
27	„	Wasserstoff	27	5,8	5,9
2	„	Stickstoff	28	—	—
4	„	Sauerstoff	32	—	—
1	„	Jod	127	27,3	26,9
			466.		

Die Entstehungsgleichung des Jodmethylchinins ist hiernach :

$$C_{40}H_{24}N_2O_4 + C_2H_3J = C_{42}H_{27}N_2O_4J.$$

Versetzt man eine wässerige Lösung von Jodmethylchinin oder Jodäthylchinin mit Ammoniak, so entsteht kein Niederschlag, wie dieſs bei den Chininsalzen der Fall ist. Auch auf Zusatz von Kalilauge bleibt die Lösung anfangs klar, und erst nach Zusatz einer bedeutenden Menge von Kalilauge wird die Lösung getrübt und es scheidet sich ein Niederschlag ab. Derselbe ist in Wasser, besonders in der Wärme leicht löslich und aus der warmen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die durchaus den ursprünglichen Jodverbindungen gleichen. In der That ist die Jodverbindung von dem Kali nicht zersetzt worden, sondern wurde nur gefällt, weil sie in Kalilauge unlöslich ist. Die Trennung des Jods von der organischen Verbindung geschieht aber leicht durch Silberoxyd. Versetzt man eine wässerige Lösung von Jodäthylchinin mit Silberoxyd, so bildet sich gelbes Jodsilber, und die Lösung nimmt eine stark alkalische Reaction an. Fährt man mit dem Zusatz von Silberoxyd fort, so lange noch Jodsilber entsteht, und dampft die filtrirte Lösung unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure ein, so hinterbleibt ein unkrystallinischer Rückstand, der nur sehr langsam hart und

pulverisirbar wird. In Wasser, sowie in Alkohol ist derselbe leicht löslich, und auf Zusatz von Aether wird letztere Lösung getrübt und scheidet eine syrupdicke Schicht ab, die sich allmälig in farblose Krystallnadeln verwandelt. Die wässerige Lösung der Base schmeckt kaustisch und bitter; sie zieht rasch aus der Luft Kohlensäure an, so dafs beim Abdampfen derselben an der Luft ein krystallisirtes kohlensaures Salz hinterbleibt, welches auch nach dem Sättigen mit Kohlensäure alkalisch reagirt.

Ich habe die Basis, welche ich *Aethylchinin* nenne, nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten; in amorphem Zustand trocknet sie zu schwierig bei niederer Temperatur, und bei dem Versuch, sie bei 120° zu trocknen, verbreitete sie einen an Chinolin erinnernden Geruch und zeigte zuletzt andere Eigenschaften, als vorher. Sie war nicht mehr in Wasser löslich, und die Analyse ergab Zahlen, welche weder mit der Zusammensetzung des Chinins noch der vermutheten Zusammensetzung des Aethylchinins übereinstimmen.

In 100 Theilen des bei 120° getrockneten Rückstandes fand ich nämlich : 72,6 Th. Kohlenstoff und 7,8 Th. Wasserstoff. Ich mufs mir die genauere Untersuchung des freien Aethylchinins für später vorbehalten.

Versetzt man die wässerige Lösung von Aethylchinin mit Säuren, so erhält man beim Eindampfen der Lösung meistens krystallisirbare Verbindungen. Ich habe einige derselben dargestellt und analysirt.

Die mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzte Lösung von Aethylchinin hinterläfst beim Verdunsten im Wasserbad einen syrupartigen Rückstand, der beim Uebergiefsen mit absolutem Alkohol sich in ein Haufwerk von Krystallnadeln verwandelt. Die Krystalle sind in Alkohol wenig löslich, und lassen sich durch Abwaschen damit leicht von überschüssiger Säure befreien. In Wasser lösen sie sich sehr leicht,

und krystallisiren nicht wieder beim Verdunsten. Ihre Lösung reagirt deutlich sauer; durch Ammoniak entsteht keine Fällung, und Kali bewirkt nur in concentrirter Lösung einen in reinem Wasser löslichen Niederschlag.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren bei 120° 8,2 pC. Wasser.

0,5995 Grm. bei 120° getrockneter Krystalle gaben mit Chlorbarium und Salzsäure versetzt 0,3185 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 18,2 pC. Schwefelsäure.

Diefs stimmt mit der Formel:

$$C_{44}H_{22}N_2O_4,\ SO_3 + HO,\ SO_3 + 4\ HO$$

überein, nach welcher sich 17,8 pC. Schwefelsäure in dem trockenen Salz, und 7,4 pC. Krystallwasser berechnen.

Ein anderes schwefelsaures Salz erhält man, wenn man zu der wässerigen Lösung von Jodäthylchinin so lange schwefelsaures Silberoxyd setzt, als noch Jodsilber gefällt wird. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung krystallisirt ein Salz, das in Wasser weit weniger als das vorhergehende löslich ist, leichter aber in Alkohol. Die mit Wasser etwas abgewaschenen Krystalle wurden analysirt.

1,520 Grm. lufttrockener Krystalle verloren bei 110° 0,224 Grm. Wasser, oder 14,8 pC.

0,6213 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,1830 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 10,1 pC. Schwefelsäure.

Die Formel des Salzes ist daher:

$$C_{44}H_{22}N_2O_4,\ SO_3 + 8\ HO,$$

welche 10,0 pC. Schwefelsäure in der trockenen Substanz, und 15,2 pC. Krystallwasser verlangt.

Chloräthylchinin. — Versetzt man die wässerige Lösung von Aethylchinin mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, und verdunstet die Lösung an der Luft, so hinterbleibt eine syrupartige Masse, in welcher sich nur sehr langsam feine Krystallnadeln ausbilden. Versetzt man dagegen

die Lösung von Aethylchinin mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium, so bilden sich schnell nadelförmige Krystalle aus, die in hohem Grad dem Jodäthylchinin gleichen. Am Zweckmäfsigsten erhält man diese Verbindung, wenn man eine Lösung von Jodäthylchinin mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, das Filtrat einengt und das gelöste salpetersaure Aethylchinin (das beim Eindampfen nicht krystallisirt) mit einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt. Es scheiden sich hierbei feine nadelförmige, zu halbkugelförmigen Massen vereinigte Nadeln aus. Sie lassen sich leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, worin sie viel leichter als in der Kälte löslich sind, reinigen. Sie reagiren neutral und zeigen das allgemeine Verhalten der Jodverbindung.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle ergab folgende Resultate.

0,4830 Grm. Substanz gaben 0,1785 Grm. Chlorsilber, entsprechend 9,1 pC. Chlor.

Die Formel $C_{44}H_{26}N_2O_4Cl$ verlangt 9,1 pC. Chlor.

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Aethylchinin giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der in kochendem Wasser sich löst und beim Erkalten in undeutlichen Krystallen sich abscheidet.

0,3360 Grm. dieses Platindoppelsalzes hinterliefsen, nach dem Trocknen bei 110°, 0,0860 Grm. Platin, oder 25,4 pC.

Die Formel: $C_{44}H_{26}N_2O_4Cl + HCl + 2\,PtCl_2$ verlangt 25,8 pC. Platin.

Alle Eigenschaften des Aethylchinins und seiner Verbindungen zeigen, dafs dasselbe zu der Klasse von Basen gerechnet werden mufs, welche man *Ammoniumbasen* nennt. Dieselben sind durch ihre stark alkalischen Eigenschaften, sowie die Unzersetzbarkeit der Chlor- oder Jodverbindung durch Kali hinlänglich characterisirt. In ihnen sind die 4 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums durch vier organische Radicale

vertreten. Ich habe mich aufserdem durch den Versuch noch überzeugt, dafs das Aethylchinin weiter keinen durch Aethyl ersetzbaren Wasserstoff enthält, insofern eine concentrirte alkoholische Lösung der Base, auf Zusatz von Jodäthyl, selbst nach längerer Zeit keine Jodverbindung abschied.

Wenn wir es sonach als erwiesen ansehen können, dafs das Aethylchinin eine Ammoniumbase ist, so folgt unwiderleglich, dafs das Chinin zu den *Nitrilbasen* gehört, oder mit anderen Worten, dafs das Chinin eine dem Ammoniak entsprechende Verbindung ist, in welcher drei organische Radicale die Stelle des Wasserstoffs in dem Ammoniak einnehmen. Es ergiebt sich hieraus ferner, dafs die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ das Aequivalent des Chinins darstellt, insofern diese Menge 1 Aeq. Ammoniak entspricht. Durch Hinzutreten von 1 Aeq. Jodäthyl verwandelt sich das Triäthylamin Ae_3N in Jodteträthylammonium Ae_4NJ, in entsprechender Weise also wie das Chinin in Jodäthylchinin übergeht. Die mit 1 Aeq. Jodäthyl in Verbindung tretenden Basen müssen einander äquivalent seyn, und es ist daher die durch die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ ausgedrückte Menge von Chinin mit Ae_3N äquivalent, und diese Menge von Triäthylamin ist wieder mit H_3N äquivalent. Wäre dagegen das Aequivalent des Chinins $C_{20}H_{12}NO_2$, so müfste die daraus hervorgehende Jodäthylverbindung die Formel $C_{24}H_{17}NO_2J$ haben, welche sich nicht auf die erwiesene wahre Formel $C_{44}H_{29}N_2O_4J$ zurückführen läfst.

Wie das Chinin verbindet sich auch das Aethylchinin in zwei verschiedenen Verhältnissen mit den Säuren, und wir können nun diese Salze als neutrale und saure bezeichnen. Die Base, welche in dem Aethylchinin enthalten ist, hat im freien Zustande wahrscheinlich die Formel $C_{44}H_{29}N_2O_5$, HO und müfste *Aethylchininiumoxydhydrat* genannt werden, wofür wir jedoch die Verkürzung *Aethylchinin* vorziehen.

In gleicher Weise bezeichnen wir die Salze:

Neutrales schwefels. Aethylchinin .	$C_{44}H_{28}N_2O_4$, SO_3.
Zweifach-schwefels. Aethylchinin .	$C_{44}H_{28}N_2O_4$, HO, 2 SO_3.
Chloräthylchinin	$C_{44}H_{28}N_2O_4$, Cl.
Jodäthylchinin	$C_{44}H_{28}N_2O_4$, J.
Chlorwasserstoff-Chloräthylchinin-Platinchlorid	$C_{44}H_{28}N_2O_4$, Cl + HCl + 2 $PtCl_2$.

Wir sehen hieraus, dafs in der That organische Basen mit Chlorwasserstoffsäure saure Salze bilden können, und dafs ferner 2 Aeq. Platinchlorid mit einem solchen sauren chlorwasserstoffsauren Salz in Verbindung treten. Die meisten Chemiker haben sich, indem sie die Verhältnisse der unorganischen Verbindungen für die organischen Stoffe mafsgebend ansahen, nicht entschliefsen können, andere Verbindungen von Platinchlorid als zu gleichen Aequivalenten anzunehmen, und ich glaube, dafs in dem vorliegenden Falle der Beweis der Existenz von weiteren Platindoppelsalzen zum erstenmal geführt ist.

Es bleibt nun noch die Aufgabe übrig, die drei in dem Chinin enthaltenen organischen Radicale näher zu bestimmen. Obgleich die früheren Versuche mit Chinin über diese Frage schon einigen Aufschlufs geben, so enthalte ich mich doch jetzt, näher darauf einzugehen, bevor fortgesetzte Versuche weitere Anhaltspunkte gegeben haben.

Beiträge zur Frage: „über den Isomorphismus homologer Verbindungen“;

von Dr. *Titus von Alth* *).

Die homologen Verbindungen bieten in ihren Elementen, wie in allen ihren chemischen Beziehungen, eine so grofse Uebereinstimmung dar, und die innere molekulare Anordnung

*) Aus den Sitzungsberichten der k. Academie der Wissenschaften zu Wien vom Verf. mitgetheilt.

ihrer Elemente, so weit wir sie erschliefsen können, mufs nahezu so gleich seyn, dafs wohl jeder Chemiker den Gedanken schon hatte und es wahrscheinlich findet, dafs sie auch isomorph seyn werden. Hin und wieder, und da spärlich, finden sich in der Abhandlung über die Untersuchung homologer Verbindungen Bemerkungen über ihre Krystallgestalt oder das Verhältnifs zum Isomorphismus.

Auf Veranlassung des Professor Redtenbacher habe ich aus zwei homologen Reihen bestimmbare Verbindungen dargestellt, ihre Zusammensetzung ermittelt, und mein Freund Schabus hat dieselben krystallographisch untersucht.

Die homologen Verbindungen bieten aber auch besondere Schwierigkeiten dar, da die meisten, wenn sie auch krystallisiren, nicht in krystallographisch bestimmbaren Krystallen oder mit ungleichem Wassergehalt erschinen. Aus den Untersuchungen von A. W. Hofmann wissen wir, dafs das Doppelsalz aus Platinchlorid und der Chlorverbindung des Tetramethylammoniums, des Teträthylammoniums, so wie nach Th. Wertheim des Trimethylammoniums, in Octaëdern krystallisirt. H. Will (diese Annalen XLII, 111) hat früher schon den Eisenoxydchininalaun beobachtet. Lies (Compt. rend. XXVII, 321) giebt an, dafs das buttersaure und essigsaure Kupferoxyd isomorph seyen. Da die Versuche von H. Will, A. W. Hofmann, so wie von Th. Wertheim schon zeigten, dafs die homologen Ammoniake im Platinsalze unter einander und mit Ammonium, so wie mit Kalium und Natrium isomorph sind, versuchte ich einen Alaun darzustellen, in welchem im ersten Glied der Formel Methylamin enthalten ist.

Methylaminalaun. — Salzsaures Methylamin, aus cyansaurem und cyanursaurem Methyloxyd dargestellt, wurde durch oftmaliges Auflösen in absolutem Alkohol von allem Salmiak befreit, mit schwefelsaurer Thonerde in Lösung gebracht und

zur freiwilligen Krystallisation hingestellt. Das Salz, welches zuerst anschofs und noch ziemlich undeutlich war, wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, bis es in ganz deutlichen, bis zu einem halben Zoll grofsen Octaëdern erhalten wurde. Diese Krystalle wurden der Untersuchung unterzogen.

0,688 Grm. Salz gaben, längere Zeit bis auf 150° C. erhitzt, 0,308 Wasser, in Procenten = 44,77.

Bei einem zweiten Versuche gaben 3,122 Grm. Salz 1,404 Grm. Wasser = 44,97 pC.

0,688 Grm. Salz gaben ferner 0,697 schwefelsauren Baryt oder Schwefelsäure, in Procenten = 34,78.

Dieselbe Menge Salz gab ferner 0,077 Thonerde, in Procenten = 11,19.

		berechnet		gefunden
4 Aeq.	Schwefelsäure	160,0	34,23	34,78
1 „	Thonerde	51,4	11,00	11,19
1 „	Methylamin	40,0	8,56	—
24 „	Wasser	216,0	46,21	44,97
Methylaminalaun		467,4	100,00	—

Das Krystallwasser ist um ein Procent zu gering gefunden worden, was wohl darin seinen Grund hatte, dafs diese Versuche zu heifser Sommerszeit gemacht wurden und die Krystalle schon etwas Wasser abgegeben hatten; damit stimmt auch der Ueberschufs an Schwefelsäure und Thonerde, welchen die Analyse ergab.

Die krystallographische Bestimmung ergab die Neigung einer Octaëderfläche zur andern = 109°26′ bis 30′.

Aethylaminalaun. Dieser Alaun wurde von meinen Collegen, den Herren Stenner und Kanmer, dargestellt und untersucht. Derselbe wurde auf zweierlei Art darzustellen versucht.

Zuerst wurde saure schwefelsaure Thonerde mit Aethylamin versetzt. Der herausgefallene Alaun wurde durch Kochen wieder aufgelöst und zur Krystallisation eingedampft. Die anschiefsenden Krystalle waren kleine regelmäfsige Octaëder mit den Combinationsflächen des Hexaëders.

Beim zweiten Versuche wurde die Lösung der sauren schwefelsauren Thonerde mit salzsaurem Aethylamin versetzt. Es entwickelte sich beim Kochen Salzsäure, aber selbst bei starker Concentration krystallisirte kein Alaun heraus. Um das überschüssige schwefelsaure Aethylamin zu entfernen, wurde die Lösung zur Trockne gebracht, das rückständige Salz mit absolutem Alkohol ausgezogen, der unlösliche Rückstand in Wasser aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft. Es schossen salpeterähnliche Krystalle an, welche bis auf die Krystallgestalt in Durchsichtigkeit, Härte und Glanz ganz mit den früheren Alaunkrystallen übereinstimmten. Als aber diese Krystalle aus Wasser wieder umkrystallisirt wurden, entstanden ganz deutliche, bis zu einem Zoll grofse, octaëdrische Krystalle des Aethylaminalauns.

1 Grm. Salz durch mehrere Tage bis auf 140° C. erhitzt verlor 0,453 Grm. Wasser = 45,30 pC.

Dieselbe Menge Salz gab 0,972 Gramm schwefelsauren Baryt oder 33,38 pC. Schwefelsäure, eben so 0,11 Gramm oder 11 pC. Thonerde.

		berechnet		gefunden
4 Aeq.	Schwefelsäure	160,0	33,24	33,38
1 „	Thonerde	51,4	10,68	11,00
1 „	Aethylamin	54,0	11,21	—
24 „	Wasser	216,0	44,87	45,30
Aethylaminalaun		481,4	100,00	—

Eine bei 25° C. gesättigte Lösung dieses Alauns enthielt auf einen Theil krystallisirten Alaun 6,89 Theile Wasser.

Die krystallographische Bestimmung ergab den Winkel des Octaëders = 109°27′ bis 29′.

Amylaminalaun. Dieser Alaun wurde auf dieselbe Art, wie die vorhergehenden zwei Alaune, darzustellen versucht. Nach mehreren Versuchen entstanden nur einige kleine Octaëder, deren Menge zu einer chemischen Untersuchung nicht hinreichte, deren Krystallform aber ganz mit der der übrigen Alaune übereinstimmt, denn O : O = 109°28′.

Aus diesen Versuchen, so wie aus denen Hofmann's, Will's, Wertheim's geht also der Isomorphismus der homologen Ammoniake unter einander, so wie mit Ammonium, Kalium und Natrium hervor.

Aufser den Verbindungen aus der Reihe der homologen Ammoniake stand mir noch die zahlreiche Reihe der homologen Säuren zu Gebote, deren Anfang die Ameisensäure, die oberen Glieder die fetten Säuren bilden. Allein nur wenige Salze dieser Säuren sind zu dem vorliegenden Zwecke brauchbar, indem kaum mehrere Glieder mit derselben Base gut krystallisiren. Das Kupfersalz schien mir das passendste, weil mit Einschlufs der Valeriansäure alle unteren Glieder gut und deutlich krystallisiren.

Das ameisensaure Kupferoxyd fällt weg, weil es mit 2 Aequivalenten Wasser krystallisirt.

Das essigsaure Kupferoxyd ist schon vielfach untersucht.

Das propionsaure Kupferoxyd war noch nicht dargestellt; es liefs sich dafür gute Krystallisirbarkeit erwarten.

Das buttersaure Kupferoxyd war schon von Chevreul, dann von Pelouze und zuletzt von Lies dargestellt und untersucht. Ueber den Wassergehalt waren zwei Bestimmungen vorhanden; man fand nämlich zwei und ein Aequivalent Wasser.

Das valeriansaure Kupferoxyd war zwar schon dargestellt, aber weder seine Zusammensetzung, noch seine Krystallgestalt untersucht.

Diese drei Kupfersalze wurden auf zweierlei Weise darzustellen versucht. Es wurde zuerst die reine Säure durch Rectification bei dem ihr eigenthümlichen Kochpunkte aufgefangen. Mit der reinen Säure wurde entweder Kupferoxyd gesättigt, oder aus der reinen Säure mit kohlensaurem Baryt eine neutrale Lösung des Barytsalzes dargestellt und diese mit schwefelsaurem Kupferoxyd vollständig gefällt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung wurde mit einigen Tropfen der entsprechenden Säure sauer gemacht und zur Krystallisation hingestellt.

Das propionsaure Kupferoxyd wurde in eben so schönen, grofsen, deutlichen Krystallen erhalten, wie es vom buttersauren schon bekannt ist. Das valeriansaure Kupferoxyd, viel schwerer löslich, gab nur liniengrofse Krystalle. Das Krystallwasser dieser Salze wurde durch Austrocknen des gepulverten Salzes unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure bestimmt. Das Kupferoxyd liefs sich nicht durch einfaches Glühen bestimmen, indem sich immer dabei durch Wegstäuben ein Verlust von mehreren Procenten ergab. Es wurde daher die salpetersaure Lösung des Salzes mit reinem Kali gefällt und das Kupferoxyd möglichst gut ausgewaschen.

Propionsaures Kupferoxyd:

	berechnet		gefunden I.	II.	III.
1 Aeq. Propionsäure	65,0	57,17	—	—	—
1 „ Kupferoxyd	39,7	34,92	34,36	34,51	—
1 „ Wasser	9,0	7,91	7,9	7,96	8,03
Propionsaures Kupferoxyd	113,7	100,00	—	—	—

Das propionsaure Kupferoxyd ist hemiorthotyp.

$$a : b : c : d = 13,09 : 12,96 : 14,82 : 1.$$

Neigung der Axe zur kurzen Diagonale = 4°22′

$$P - \infty : \breve{P}r + \infty = 94°22'$$
$$P - \infty : P + \infty = 93°17'$$
$$P + \infty = 97°51'$$
$$\breve{P}r : \breve{P}r + \infty = 131°27'$$
$$P - \infty : -\frac{P}{2} = 124°32'.$$

Buttersaures Kupferoxyd:

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 Aeq. Buttersäure	79,0	61,86	—	—
1 „ Kupferoxyd	39,7	31,09	31,03	—
1 „ Wasser	9,0	7,05	7,20	6,69
Buttersaures Kupferoxyd	127,7	100,00	—	—

Das buttersaure Kupferoxyd ist anorthotyp.

$$a : b : c = 1 : 0{,}86 : 0{,}53.$$

Abweichung der Axe in der Ebene der grofsen Diagonale = 33°50′.

Abweichung der Axe in der Ebene der kurzen Diagonale = 1°4′.

Neigung der Diagonalen = 88°25′.

Der Perpendikel fällt gegen $-1\frac{P}{4}$.

$$P + \infty = 107°31'.$$

Einfache Gestalten wurden folgende beobachtet: $P-\infty$; $+1\frac{P-1}{2}$; $-r\frac{P-1}{2}$; $r\frac{\breve{P}r}{2}$; $1\frac{\breve{P}r}{2}$; $+\frac{\bar{P}r}{2}$; $+1\frac{(\breve{P}-1)^2}{4}$; $P+\infty$; $\breve{P}r+\infty$; $\bar{P}r+\infty$.

Valeriansaures Kupferoxyd:

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 Aeq. Valeriansäure	93,0	65,63	—	—
1 „ Kupferoxyd	39,7	28,02	28,03	—
1 „ Wasser	9,0	6,35	5,94	5,83
Valeriansaures Kupferoxyd	141,7	100,00	—	—

Das valeriansaure Kupferoxyd ist hemiorthotyp.

Die Abweichung der Axe liegt in der Ebene der gröfseren Diagonale. Neigung von $P - \infty$: $P + \infty = 106°29'$

„ „ $P - \infty : -\frac{\breve{P}r}{2} = 115°28'$

$P + \infty = 64°30'$.

Aus der Untersuchung des essigsauren, propionsauren, buttersauren und valeriansauren Kupferoxyds geht hervor, dafs nicht alle homologen Verbindungen isomorph sind, dafs mindestens die homologen Säuren der Formel $C_nH_nO_4$ im Kupfersalze es nicht sind, indem das propionsaure und valeriansaure im hemiorthotypen, das buttersaure im anorthotypen System krystallisiren und die Differenz der Winkel bei dem propionsauren und valeriansauren, welche im gleichen System krystallisiren, so grofs ist, dafs sie kaum als isomorph betrachtet werden können.

Untersuchung des Fettes des Kopfes des Pottwalls (Physeter macrocephalus Shaw);

von *P. Gotthard Hofstädter**).

Das Fett, das unter dem Namen Wallrath im Handel sich findet, stammt bekanntermafsen aus besonderen Höhlen im Kopfe mehrerer Cetaceen. Während des Lebens flüssig, gesteht es nach dem Tode dieser Thiere ganz krystallinisch. Das die Krystalle umhüllende Oel wird gewöhnlich theils durch Filtration, theils durch Behandeln mit schwacher Kalilauge entfernt und das rückständige feste Fett als Wallrath verkauft.

*) Aus den Sitzungsberichten der kais. Academie der Wissensch. vom Verfasser mitgetheilt.

So vielfach das reine Wallrathfett selbst und die daraus abstammenden Körper Gegenstand chemischer Untersuchungen waren, so ist doch wenig über das flüssige Fett bekannt, aus welchem der Wallrath herauskrystallisirt. Chevreul hat dasselbe vom Delphinus globiceps untersucht, und darin aufser Cetin, Oleïn und Phocenin noch riechende und färbende Körper gefunden, welche aber keiner genaueren Untersuchung unterzogen wurden. Es bietet sich eben nicht leicht Gelegenheit dar, von einer Cetacee das unveränderte Fett zu erhalten. Die bei Cittanuova in der Nähe von Triest im letzten Sommer gestrandeten Pottwalle*) boten eine solche Gelegenheit dar. Herr Custos Heckel hatte die Güte, ein paar Pfunde des Fettes zu sammeln, wie es aus dem Hinterhauptsloche eines Kopfes eines der Pottwalle ausfloss, welcher der Sonnenwärme ausgesetzt war. Im Laboratorium des Prof. Redtenbacher habe ich dasselbe einer näheren Untersuchung unterzogen, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Das Fett stellte eine dunkelröthlichbraune, breiartige Masse dar, in der bald sich ausscheidendes festes Fett in Form von krystallinischen Schüppchen erkennbar war. Dasselbe wurde im Wasserbade umgeschmolzen und filtrirt, um es von den anhängenden mechanischen Unreinigkeiten zu befreien. Längere Zeit bei Abschluss der Luft in einem Glasgefäfse in der Zimmerwärme stehen gelassen, schied sich eine reichliche Menge perlmutterglänzender Schüppchen und Blättchen ab und sammelte sich am Boden des Gefäfses. Um das flüssige Fett von dem festen vorläufig zu trennen, wurde die ganze Masse in einen oben zugedeckten Glastrichter gegeben, das abfliefsende Flüssige in einem unterge-

*) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, math.-nat. Klasse, Band XI, S. 768.

stellten Glase gesammelt und vor dem Zutritte der Luft geschützt aufbewahrt. Der Trichter stand nahe dem mäfsig geheizten Ofen. Das abgeflossene dunkelröthlichbraune flüssige Fett setzte nochmals festes Fett ab, als dasselbe längere Zeit der Temperatur der äufseren Luft ausgesetzt war. Bevor noch im Trichter alles Flüssige abgeflossen war, wurde zu einem Versuche eine Quantität von 3 bis 4 Loth des festen Fettes von den oberen, schon ziemlich vom flüssigen Fette befreiten Schichten abgenommen und zwischen Papier gepreſst, das Ganze sodann zweimal im Wasser umgeschmolzen, abermals heftig gepreſst und während eines Tages in der Presse gelassen, um die Aufsaugung des flüssigen Fettes so viel wie möglich zu erzielen. Der aus dem Papier genommene Fettkuchen, der nur wenig flüssiges Fett mehr an das Papier abgegeben hatte, wurde geschmolzen und davon vorläufig der Schmelzpunkt genommen, welcher 50° C. war. Dieses Fett wurde nun wohl getrocknet in kochendem Aether gelöst; die heifse Lösung rasch filtrirt schied beim Erkalten schöne grofse perlmutterglänzende weifse Blättchen ab. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit Aether wohl gewaschen, hierauf rasch in der Hälfte gepreſst, und, um den Aether zu vertreiben, im Wasser längere Zeit gekocht und davon der Schmelzpunkt genommen, der nun bei 53°,5 C., der Erstarrungspunkt bei 50°,5 C. lag. Nochmals in Aether gelöst, umkrystallisirt und geschmolzen stieg der Schmelzpunkt bis 54°,5 C. Die Eigenschaften dieses festen Fettes, dem Ansehen sowohl als dem übrigen Verhalten nach, stimmten so vollkommen mit denen des Wallraths überein, dafs eine Elementaranalyse überflüssig schien. Der Schmelzpunkt stimmt nicht mit dem von Chevreul angegebenen von 49° C., es hat aber schon Heintz durch Umkrystallisiren aus Aether bei 55°,5 C. schmelzenden Wallrath erhalten (Pogg. Ann. LXXXIV, 232).

Es wurde nun weiter die Untersuchung des flüssigen Fettes vorgenommen, das sich von selbst vom Wallrathe in der Zimmerwärme getrennt hatte. Dafs dasselbe noch eine bedeutende Menge Wallrath gelöst enthielt, zeigte sich, da es einer Temperatur von 0° C. ausgesetzt fast gänzlich zu einer festen lichtbraunen Masse erstarrte. Dieses flüssige Fett wurde nun mit frisch bereiteter Kalilauge im Ueberschusse in der Destillirblase 3 volle Tage bei gelinder Wärme erhitzt, das Destillat aufgefangen und zu einer weiteren Untersuchung aufbewahrt. Am dritten Tage, nachdem sich eine schmierige, bräunlich gefärbte Seife abgeschieden hatte, wurde nach Wegnahme des Helmes längere Zeit heftig gekocht, bis die Anfangs sehr stark schäumende Seife anfing ruhig zu kochen, dieselbe dann mit Kochsalz ausgesalzen, gekocht und erkalten gelassen. Die halbflüssige Seife wurde abgeschöpft, die Mutterlauge filtrirt und für eine spätere Untersuchung auf etwaigen Glyceringehalt aufbewahrt.

Die ganze Menge der erhaltenen Seife wurde, um sie zu reinigen, in kochendem Alkohol gelöst, die heifse Lösung filtrirt. Von der alkoholischen Lösung der Seife wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, die milchige Seifenlösung mit Ammoniak versetzt und mit essigsaurem Bleioxyd in der Kälte gefällt. Der flockig zusammengeballte Niederschlag des Bleisalzes wurde durch Decantiren gewaschen, auf einem Filter gesammelt und durch Liegen auf Fliefspapier getrocknet. Der getrocknete Niederschlag des Bleisalzes wurde in einem Kolben lange Zeit mit kaltem Aether digerirt und geschüttelt und hierauf in lange cylindrische Gläser vertheilt. Das ölsaure Bleioxyd in Aether gelöst, schied sich von dem zu Boden sinkenden, die festen fetten Säuren enthaltenden Bleisalze gut ab. Die ätherische Lösung des ölsauren Bleioxyds wurde aus den Gefäfsen mit der Pipette sorgfältig abgezogen und angesammelt, und das

am Boden ungelöst bleibende Bleisalz mehrmals noch mit Aether ausgezogen.

Von der angesammelten Lösung des ölsauren Bleioxyds in Aether wurde der überschüssige Aether zum Theil abdestillirt, das Bleisalz mit Salzsäure zerlegt, die ätherische Lösung der Oelsäure hierauf mit Ammoniak versetzt und mit Chlorbarium in ein Barytsalz verwandelt. Dieser ölsaure Baryt wurde nun auf dem Filter gesammelt und sorgfältig gewaschen; hierbei verlor er bei dem unvermeidlichen Zutritte der Luft rasch seine flockige Consistenz und weifse Farbe, ballte sich zusammen und erschien nun aufsen bräunlich gefärbt. Nachdem er gehörig gewaschen und im Vacuum getrocknet war, wurde er, um das anhängende Wallrath und Aethal zu entfernen, mit kaltem Aether so lange geschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm, hierauf mit Alkohol von 93 pC. ausgekocht und die Lösung noch kochend heifs filtrirt. Aus der alkoholischen Lösung fiel beim Abkühlen der gereinigte ölsaure Baryt als ein weifses Pulver heraus. Derselbe wurde sorgfältig bei Abschlufs der Luft filtrirt, wohl mit Alkohol gewaschen und sogleich unter die Luftpumpe zum Trocknen gegeben. Da auch bei längerem Kochen der Alkohol nur stets wenig löste, so wurde dieses Verfahren oft wiederholt, und zwar so lange, bis der kochende Alkohol nichts mehr löste und im Kolben nurmehr eine dunkelbraune, klebrige Masse zurückblieb. Die auf diese Weise nach und nach, nach jedesmaligem Kochen erhaltenen Mengen des aus dem kochenden Alkohol krystallisirenden unveränderten Barytsalzes wurden angesammelt und stets im Vacuo getrocknet. Der gesammte gereinigte ölsaure Baryt wurde nochmals in kochendem Alkohol gelöst, in welchem er sich nun bis auf einen unbedeutenden Rückstand löste, abermals aus dem erkaltenden Alkohol krystallisiren gelassen, angesammelt und abermals im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

Zum Schlusse wurde er nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Nachdem er auf diese Weise vollkommen gereinigt war, wurde er der Analyse unterzogen.

Die Atomgewichtsbestimmung ergab nun folgende Resultate:

0,203 Grm. der unter der Luftpumpe vollkommen getrockneten Substanz hinterliefsen bei der Verbrennung im Platintiegel 0,0621 Grm. kohlensauren Baryt, woraus sich das Atomgewicht des Salzes = 321,5 und 23,80 pC. Baryt ergeben.

0,3227 Grm. der Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,7074 Grm. Kohlensäure und 0,268 Grm. Wasser.

0,3059 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,6713 Grm. Kohlensäure und 0,2589 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung des „physetölsauren Baryts“:

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	59,72	59,71	59,85
29 „	Wasserstoff	29	9,02	9,16	9,36
3 „	Sauerstoff	24	7,46		
1 „	Bariumoxyd	76,5	23,79	23,80	
1 Aeq.	physetölsaurer Baryt	321,5	100,00.		

Die aus diesen Resultaten berechnete Zusammensetzung des Salzes ist somit in der Formel: $C_{32}H_{29}O_3 + BaO$ gegeben und berechtigt zur Annahme, dafs in diesem aus dem Fette des Physeter macrocephalus dargestellten Salze der Baryt an eine bis jetzt unbekannte, der gewöhnlichen Oelsäure homologe, um 4 Aeq. Kohlenwasserstoff weniger enthaltende Säure von der Formel: $C_{32}H_{29}O_3 + HO$ gebunden ist, welche ich „Physetölsäure“ nenne.

Aus einem Theile des noch rückständigen Salzes wurde nun die Säure durch Kochen mit Weinsäure abgeschieden. Die Physetölsäure ist farb- und geruchlos, ihr Schmelzpunkt liegt bei 30° C., ihr Erstarrungspunkt bei 28° C. Im Trockenapparate bei 100° C. erwärmt verändert sie sich, nimmt Sauerstoff auf, wird gelblich gefärbt und thranig riechend, und hatte dann einen Schmelzpunkt von 26°,5 C. Längere Zeit der Einwirkung von salpetriger Säure ausgesetzt, schien sie sich nicht in eine Elaïdinsäure zu verwandeln. Bei der trockenen Destillation lieferte sie keine Fettsäure; doch war aus Mangel an Material dieser Versuch mit einer so kleinen Menge Substanz angestellt, dafs ich ihn nicht für vollkommen entscheidend halten kann. Es ist nicht zu läugnen, dafs der hohe Schmelzpunkt dieser Oelsäure der gewöhnlichen Vorstellung einer Oelsäure nicht entspricht. Die gewöhnliche Oelsäure schmilzt bei 14° C., die Physetölsäure, welche eine homologe davon ist und 4 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff weniger enthält, sollte dem Erwarten nach auch einen niedrigeren Schmelzpunkt haben. Allein ihre Zusammensetzung, die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, ranzig und flüssig zu werden, stimmt mit den Eigenschaften einer Oelsäure überein.

Aufser dem reinen physetölsauren Baryt blieb bei weitem die gröfsere Menge des Barytsalzes, im Alkohol sehr schwer löslich, als eine braune schmierige Masse zurück. Es war nicht zu vermuthen, dafs eine Elementaranalyse derselben von wissenschaftlichem Interesse wäre; ich habe daher durch Chlorwasserstoffsäure die offenbar veränderte Oelsäure als eine braune, dickliche, nach Thran riechende, saure Flüssigkeit abgeschieden und der trockenen Destillation unterzogen. Beim Auskochen des Destillats mit Wasser schied sich keine Fettsäure (Brenzölsäure) ab.

Nun wurde noch das die festen fetten Säuren enthaltende Bleisalz, nachdem es mit Aether gehörig digerirt war und letzterer nichts mehr aufnahm, untersucht. Das Salz wurde mit Alkohol versetzt und die Säuren mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, der Alkohol verdampft und von den Säuren der Schmelzpunkt genommen; derselbe lag bei 51° C. Nach öfterem Umkrystallisiren derselben in Alkohol blieb der Schmelzpunct unverändert, allein diese festen Säuren sind in so geringer Menge vorhanden und die erhaltene Ausbeute so gering, dafs weitere Untersuchungen unmöglich wurden.

Es blieb noch das bei der Verseifung des Fettes in der Destillirblase übergegangene Destillat zu untersuchen übrig. Dasselbe reagirte schwach alkalisch, wurde mit Chlorwasserstoffsäure schwach übersäuert und hierauf im Wasserbade zur Trockene eingedampft. Die kleine Menge der erhaltenen ammoniakalischen Salzmasse wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen und filtrirt, das Filtrat abermals verdampft und wieder mit absolutem Alkohol ausgezogen, und so mehrmals fortgefahren. Die so gereinigte Salzmasse wurde mit Kalilauge versetzt, wobei sich ein deutlicher Geruch nach Häringslake zeigte. Es läfst sich hieraus auf das Vorhandenseyn einer kleinen Menge von Trimethylamin schliefsen.

Die Flüssigkeit, welche bei der Abscheidung der Seife durch Kochsalz zurückblieb, wurde auf Glycerin untersucht. Sie wurde eingedampft, erkalten gelassen, von den herauskrystallisirten Salzen durch Abgiefsen getrennt, neuerdings eingedampft, und zuletzt mit Schwefelsäure neutralisirt. Es schied sich eine reichliche Menge einer öligen, stark riechenden Säure ab, welche alle Eigenschaften der Valeriansäure trug. Die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure wurde wieder mit Kalk weggenommen und das Glycerin zuletzt mit Alkohol ausgezogen. Ich erhielt auf diese Weise nur eine

sehr kleine Menge von Glycerin, an welchem sich jedoch alle charakteristischen Eigenschaften desselben, selbst die Zerlegung in Acroleïn bei der trockenen Destillation, nachweisen liefsen.

Die eben beschriebenen Versuche zeigen also, dafs das Fett des Physeter macrocephalus der Hauptmasse nach aus Wallrath besteht, dafs das flüssige Fett eine neue Oelsäure, die Physetölsäure $C_{32}H_{30}O_4$, eine kleine Menge einer festen fetten Säure, Valeriansäure und Glycerin, und dafs das beigemischte Ammoniak kleine Mengen von Trimethylamin enthalte.

Ueber Benzaminsäure *);

von Dr. *B. W. Gerland.*

Die Nitrobenzoësäure und Benzaminsäure, welche zu den weiter unten anzuführenden Versuchen gedient haben, sind nach Methoden dargestellt worden, die, wenn auch von den bekannten nur wenig verschieden, doch nicht verkennbare Vortheile besitzen, und die ohne Zweifel in ähnlichen Fällen auch mit Nutzen angewandt werden können.

Die Darstellung der Nitrobenzoësäure durch Behandeln der Benzoësäure mit concentrirter Salpetersäure ist mit vielen Unannehmlichkeiten verbunden. Man mufs die Salpetersäure möglichst concentrirt anwenden, da eine verdünnte keine Einwirkung zeigt; diese giebt sich bei der rauchenden zu erkennen durch eine lebhafte Entwickelung von salpetriger Säure, welche die Masse leicht aus dem Gefäfse schleudert,

*) Fortsetzung der Abhandlung: Ueber Benzaminsäure, Anthranilsäure und Carbanilidsäure; diese Ann. LXXXVI, 143.

wenn nicht besondere Vorsorge getragen ist. Diese heftige Gasentwickelung läfst bald nach, ohne dafs alle Benzoësäure in die Nitrosäure übergeführt wäre; es ist nun, um die Zersetzung zu vollenden, ein anhaltendes Kochen mit erneuten Mengen concentrirter Salpetersäure erforderlich, was folgende Angaben beweisen.

Benzoësäure wurde in festen Stücken, durch Erhalten der geschmolzenen Masse erhalten, um das Uebersteigen zu vermeiden, nach und nach in Salpetersäure von 1,49 spec. Gew. eingetragen und 3 Stunden lang mit einem grofsen Ueberschusse derselben gekocht. Das Product der Zersetzung, durch Abdampfen von der Salpetersäure befreit, und die Reinigung durch Krystallisation aus Wasser vollendet, enthielt zu Folge der Analyse :

56,76 pC. C,

nach 3tägigem Kochen mit derselben Salpetersäure und ebenso behandelt

52,01 pC. C,

und nach 8tägigem Kochen :

50,17 C und 3,45 H,

während der reinen Nitrobenzoësäure nach der Formel HO, $C_{14}\overset{H_4}{NO_4}O_8$ entsprechen :

50,3 C und 3 pC. H.

Die zwei ersten Proben besafsen den Geruch der Benzoësäure, die auch in einzelnen Krystallen zu erkennen war, und schmolzen unter warmem Wasser nicht vollständig, was die reine Nitrobenzoësäure thut. Nach dem Kohlenstoffgehalt berechnet enthält die erste Probe 35 pC. Benzoësäure, die zweite 8 pC., und die letzte bestand aus reiner Nitrobenzoësäure.

Durch folgendes Verfahren erhielt ich diese Säure viel leichter rein. Die Benzoësäure wird mit dem doppelten Gewicht Salpeter in einer Reibschale gemengt, und ein

diesem gleiches Gewicht englischer Schwefelsäure unter Umrühren zugesetzt. Die Zersetzung findet unter Erwärmung statt; um sicher zu seyn, dafs sie vollständig ist, kann man die festgewordene Masse in einer Abrauchschale bis zum Erweichen erhitzen, und es bleibt nur noch übrig, die gebildete Nitrobenzoësäure durch Krystallisation aus Wasser von dem sauren schwefelsauren Kali zu trennen. Bei kleineren Mengen habe ich das Erhitzen bis zum Schmelzen der Masse fortgesetzt, das durch einen Ueberschufs von Schwefelsäure befördert wird; beim ruhigen Erkalten erhärtet zuerst das Kalisalz in dem unteren Theil der Schale, während die Nitrobenzoësäure als ölige Flüssigkeit abgegossen werden kann, die durch weiteres Abkühlen bald erstarrt und nach zwei Krystallisationen völlig rein war.

Folgende Analysen sind mit auf diese Weise bereiteter Substanz angestellt.

1) 0,2085 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3830 CO_2 und 0,0615 HO.

2) 0,4677 Grm. Substanz gaben 0,8603 CO_2 und 0,1457 HO.

Daraus berechnet :

1) 50,1 pC. C und 3,27 H

2) 50,1 pC. C und 3,46 H.

Dieses entspricht nahezu der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure, die nach der Formel $C_{14}H_5NO_8$ enthält :

50,3 pC. C und 3 pC. H.

Bei dieser Darstellungsweise bilden sich nur geringe Mengen salpetriger Säure, während die Dämpfe dieses Gases bei dem üblichen Verfahren sich in grofser Menge entwickeln und dem Chemiker in mancher Beziehung unangenehm werden. Es scheint im letzteren Falle eine tiefer eingreifende Zersetzung der organischen Säure stattzufinden und dadurch Verlust verursacht zu werden; es ist in der That die Ausbeute bei dem neuen Verfahren merklich gröfser.

Zur Umwandlung der Nitrobenzoësäure in Benzaminsäure verwandte Zinin die alkoholische Lösung der ersten; ich habe mich überzeugt, dafs dieser Procefs vortheilhafter in wässeriger Lösung ausgeführt werden kann. Die Nitrobenzoësäure wird zu dem Ende in einem Ueberschufs von verdünntem wässerigem Ammoniak gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und unter fortwährendem Zuleiten dieses Gases und möglichstem Luftabschlufs gekocht. Der Schwefelwasserstoff wird vollständig absorbirt, bis die Umsetzung vollendet ist und jener sich durch den Geruch bemerkbar macht. Die Lösung wird von dem ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, rasch eingedampft und mit Essigsäure versetzt. Die Benzaminsäure scheidet sich beim Erkalten fast vollständig und farblos aus und wird durch wiederholtes Krystallisiren aus kochendem Wasser ohne Anwendung von Blutkohle leicht rein erhalten; während diese Säure, in alkoholischer Lösung der Nitrobenzoësäure dargestellt, immer stark gefärbt ausfällt und die dickflüssige Mutterlauge einen grofsen Theil zurückhält.

Die Lösungen der Schwefelalkalien bewirken die Zersetzung der Nitrobenzoësäure wie Schwefelammonium.

Die Benzaminsäure, welche auf die eben beschriebene Weise dargestellt ist, unterscheidet sich von der aus alkoholischer Lösung der Nitrobenzoësäure erhaltenen durch die Form, in welcher sie sich aus kochendem Wasser abscheidet. Sie bildet entweder harte krystallinische Massen, oder bei langsamem Abkühlen schöne durchsichtige Krystalle, wie sie Chancel der Carbanilidsäure zuschreibt. Diese werden an der Luft bald trübe und zerfallen dann leicht, ohne ihr Gewicht zu ändern. Aus ihrer alkoholischen Lösung erhält man wieder die amorphe Benzaminsäure, die in krystallinische übergeführt werden kann, wenn ihre Lösung oder die Lösung eines ihrer Salze einige Zeit auf einer Temperatur erhalten

wird, die den Kochpunkt des Wassers um wenige Grade übersteigt. Sonach ist Benzaminsäure eine dimorphe Substanz, die man nach Belieben in der einen oder andern Form darstellen kann. Chancel's Carbanilidsäure und Zinin's Benzaminsäure wären als vollkommen identisch bewiesen.

Als Producte der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Benzaminsäure beschrieb ich in der oben angeführten Abhandlung einen rothen, harzartigen Körper. Um diesen in gröfserer Menge zu erhalten, behandelt man eine kalte, verdünnte Lösung von Benzaminsäure in Wasser mit salpetriger Säure, so lange die Masse der Flocken zunimmt. Sie scheiden sich aus reiner Benzaminsäure nur wenig gefärbt ab, besitzen aber immer einen Stich ins Röthliche. Ueber ihre Zusammensetzung kann ich nichts Bestimmtes anführen; die Analysen ergaben wechselnde Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Weder die Säure noch eine ihrer Verbindungen war in krystallinischer Form zu erhalten.

Diese Substanz unterliegt unter dem Einflusse der salpetrigen Säure einer weiteren Zersetzung; es bilden sich, wenn jene in Wasser suspendirt ist, wieder Bläschen von Stickstoff, die keine Spur Kohlensäure enthalten, und man hat schliefslich eine klare roth gefärbte Lösung. Diese wird am schnellsten erhalten, wenn die salpetrige Säure auf eine heifse concentrirte Lösung von Benzaminsäure einwirkt, da unter andern Umständen das sich ausscheidende Harz schwieriger gelöst wird. Beim Erkalten krystallisirt eine gefärbte Substanz aus, die saure Eigenschaften besitzt. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser, in kaltem nur wenig und verhält sich ebenso gegen Alkohol; Blutkohle entzieht ihr allen Farbstoff, so dafs ihrer Reindarstellung keine Schwierigkeiten entgegen stehen.

Die gereinigte Verbindung ist farblos oder schwach gelblich; sie scheidet sich aus ihren heifsen Lösungen in Wasser oder Alkohol in kleinen Mengen oder als krystallinisches Pulver ab; an der Luft ist sie unveränderlich, verliert lufttrocken bei 100° nicht an Gewicht. Es ist dieses eine Säure, die Kohlensäure austreibt und Alkalien neutralisirt. Sie schmilzt bei höherer Temperatur und destillirt unverändert, verflüchtigt sich auch schon beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung mit den Wasserdämpfen, die sie an kälteren Gegenständen in Form stark glänzender, weifser Nadeln absetzen. Sie wurde, mehreremal aus Wasser krystallisirt und im Wasserbad getrocknet, zur Analyse verwandt.

I. 0,2942 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,6594 CO_2 und 0,1247 HO.

II. 0,3164 Grm. der noch einmal umkrystallisirten Substanz gaben 0,7061 CO_2 und 0,1294 HO.

Sie erwies sich frei von Stickstoff.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_6O_6$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		gefunden	
	berechnet	I.	II.
C_{14}	60,87	61,12	60,86
H_6	4,35	4,59	4,54
O_6	34,78	34,29	34,60
	100,00	100,00	100,00.

Die neue Säure hat die Zusammensetzung der Salicylsäure, von der sie sich aber wesentlich unterscheidet. Sie konnte nie in deutlichen Krystallen dargestellt werden, während die Salicylsäure eine grofse Neigung hat, sich aus ihren Lösungen in Nadeln abzuscheiden; die Reaction mit Eisenchlorid gelang unter keinen Umständen, und ferner unterscheidet sich die neue Säure von der Salicylsäure durch ihr Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure, das weiter unten zu besprechen ist.

Die salpetrige Säure wirkt sonach auf Benzaminsäure in derselben Weise ein, wie auf die ihr isomere Anthranilsäure, und die Producte sind wiederum isomer, aber nicht identisch. Beide Processe werden durch folgende Formeln versinnlicht:

$$\underbrace{HO\left\{\begin{matrix}CO\\CO_2\end{matrix};\ C_{12}\overset{H}{H_5}\right\}N}_{\text{Anthranilsäure}} + NO_3 = \underbrace{\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}\right.}_{\text{Salicylsäure}} + 2\,N + HO\ ^*)$$

$$\underbrace{HO\left(C_{12}\overset{H_4}{H_2N}\right)C_2O_3}_{\text{Benzaminsäure.}} + NO_3 = HO\left(\begin{matrix}C_{12}H_4O\\HO\end{matrix}\right)C_2O_3 + 2\,N + HO$$

Für die neue Verbindung wähle ich den Namen Oxybenzoësäure, um durch diesen ihre Verwandtschaft zur Benzoësäure auszudrücken.

Die Lösungen der Oxybenzoësäure in Wasser oder Alkohol besitzen eine stark saure Reaction. Mit Alkalien geht sie leicht lösliche, schwierig in Krystallform darstellbare Verbindungen ein; die mit alkalischen Erden sind schwerer löslich und krystallisiren in Nadeln. Ihre Salze mit den Oxyden der schweren Metalle sind in Wasser und Alkohol unlöslich, leicht löslich in einer Säure. Das Bleisalz ist farblos und hat nach einer Bleibestimmung die Zusammensetzung:

$$PbO,\ C_{14}H_5O_5.$$

0,1422 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,0907 PbO, SO_3.

Danach enthält sie in 100 46,99 PbO.

Der Formel PbO, $C_{14}H_5O_5$ entsprechen 46,38 PbO.

Die Oxybenzoësäure zersetzt sich beim raschen Erhitzen zum Theil in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure; vollständig findet diese Zersetzung statt, wenn sie mit einem Ueberschufs von Kalkhydrat destillirt wird, und verhält sie sich in dieser Beziehung wie die ihr isomere Salicylsäure. Die entwei-

*) H. Kolbe; diese Annalen LXXXVI, 149.

chende Phenylsäure wurde durch den Geruch und die blaue Färbung des mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahns erkannt. Die Bildung von Phenylsäure aus Oxybenzoësäure erfolgt in analoger Weise wie die Bildung von Benzol aus Benzoësäure, wie folgende Formeln zeigen :

$$\underbrace{HO\,(C_{12}H_5)\widetilde{\ }C_2;\ O_3}_{\text{Benzoësäure}} = 2\ CO_2 + \underbrace{C_{12}H_6,\ H}_{\text{Benzol}}$$

$$\underbrace{HO\left(\begin{matrix}C_{12}H_4O\\HO\end{matrix}\right)\widetilde{\ }C_2;\ O_3}_{\text{Oxybenzoësäure}} = 2\ CO_2 + \underbrace{C_{12}H_6O,\ HO}_{\text{Phenyloxydhydrat.}}$$

Oxybenzoësäure wird von Salpetersäure viel leichter angegriffen, als Benzoësäure. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Entweichen von salpetriger Säure. Nach Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbad bleibt eine gelbe Masse zurück, die sich leicht in heifsem Wasser löst und beim Verdunsten desselben in schönen Krystallen des rhombischen Systems anschiefst. Sie zeichnen sich aus durch einen widrig bitteren Geschmack und ihr Vermögen, auch in verdünnter Lösung stark gelb zu färben. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser wurde die Substanz bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen.

I. 0,2236 Grm. Substanz gaben 0,3708 CO_2 und 0,0404 HO.

II. 0,2273 Grm. der noch einmal aus Wasser umkrystallisirten Substanz gaben 0,3830 CO_2 und 0,0650 HO.

Die aus diesen Analysen berechneten Procente entsprechen nach folgender Zusammenstellung der Formel $C_{14}H_5NO_{10}$.

		Gefunden	
	Berechnet	I.	II.
C_{14}	45,90	45,22	45,95
H_5	2,73	2,01	3,17
N	7,65		
O_{10}	43,72		
	100,00.		

Diese Verbindung hat stark saure Eigenschaften, verbindet sich mit Basen zu theils krystallisirbaren Salzen und treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Sie ist als Substitutionsproduct der Oxybenzoësäure zu betrachten und würde demnach bezeichnet durch den Ausdruck:

$$\text{Nitrooxybenzoësäure} = HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\right)\widehat{\ }C_2;\ O_3.$$

Sie bildet sich aus Oxybenzoësäure wie Nitrobenzoësäure aus Benzoësäure.

$$\underbrace{HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\H\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\right)\widehat{\ }C_2;\ O_3}_{\text{Oxybenzoësäure}}+NO_5 = \underbrace{HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\right)\widehat{\ }C_2;\ O_3}_{\text{Nitrooxybenzoësäure.}}+HO$$

Von den Salzen dieser neuen Säure krystallisirt das Kalisalz am leichtesten. In kaltem Wasser ist dasselbe schwer löslich, leicht wird es von kochendem Wasser aufgenommen, aus welcher Lösung es sich in schönen glänzenden Nadeln oder Prismen von goldgelber Farbe absetzt, und hat in seinen äufseren Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit pikrinsaurem Kali. Es wurde mehrere Male aus heifsem Wasser krystallisirt zur Analyse verwandt.

0,1789 Grm. des Salzes gaben 0,0716 KO, SO_3.

Daraus berechnet . . . 21,62 pC. KO.

Die Formel KO, $C_{14}\begin{matrix}H_4\\NO_8\end{matrix}O_5$ verlangt 21,33 pC. KO.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz mit schwachem Verpuffen. Es enthält lufttrocken kein Wasser mehr, welches bei 100° entweicht.

Schwefelammonium wirkt auf Nitrooxybenzoësäure unter Abscheidung von Schwefel, wahrscheinlich entsteht Amidooxybenzoësäure wie aus Nitrobenzoësäure die Benzaminsäure.

$$\underbrace{HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\right)\widehat{\ }C_2;\ O_3}_{\text{Nitrooxybenzoësäure}}+6\,SH = \underbrace{HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\right)\widehat{\ }C_2;\ O_3}_{\text{Amidooxybenzoësäure.}}+6\,S+4\,HO$$

Mangel an Substanz verhinderte mich, das Zersetzungsproduct weiter zu untersuchen.

Durch Einwirkung stärkerer Salpetersäure bilden sich aus Oxybenzoësäure Substitutionsproducte, in denen 2 oder 3 Aeq. H durch eben so viel Aeq. NO_4 vertreten sind. Diese verpuffen beim Erhitzen sehr heftig.

Die beschriebenen Verbindungen vermehren die Anzahl der Substitutionsproducte der Benzoësäure; sie gehören, wenn Benzoësäure, Nitrobenzoësäure und Benzaminsäure als 1. Gruppe betrachtet werden, einer 2. Gruppe an, deren Glieder sich von den ihnen entsprechenden Gliedern der ersteren durch den Mehrgehalt von 2 Aeq. O unterscheiden. Es wäre anzunehmen, dafs successive die Säuren $C_{14}H_6O_8$, $C_{14}H_6O_{10}$ u. s. w. aus der Benzoësäure darzustellen sind. Die bis jetzt dargestellten Glieder dieser Reihe sind nach der von Kolbe für Benzoësäure aufgestellten Formel:

1. Gruppe	Benzoësäure	$HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\H\end{matrix}\right)\widehat{\ }C_2;O_2$
	Nitrobenzoësäure . .	$HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right)\widehat{\ }C_2;O_2$
	Benzaminsäure (Amidobenzoësäure) .	$HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right)\widehat{\ }C_2;O_2$
	Oxybenzoësäure . .	$HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\H\end{matrix}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)\widehat{\ }C_2;O_2$
	Nitrooxybenzoësäure .	$HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)\widehat{\ }C_2;O_2$
	Amidooxybenzoësäure (?)	$HO.\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)\widehat{\ }C_2;O_2.$

Die fast allgemein angenommene Ansicht über die Constitution der Substitutionsproducte macht es wahrscheinlich, dafs die Atome oder Atomgruppen: Cl, J, Br, NO_4 oder NH_2, welche an die Stelle von H der ursprünglichen Substanz getreten sind, wieder durch H ersetzt werden können, und somit die ursprüngliche Substanz aus ihren Substitutionsproducten regenerirbar ist, worüber aber bis jetzt keine entscheidenden Versuche bekannt geworden sind*). Die Beständigkeit der Ben-

*) Die Beziehungen zwischen organischen Säuren und ihren Amiden und die ähnlichen zwischen Phenyloxydhydrat und Anilin sind anderer Art, als die erwähnten; es tauschen sich hier die Atomgruppen O, HO und H_2N aus.

zoësäure veranlafste mich, zunächst Nitrobenzoësäure und Benzaminsäure dem Einflusse chemischer Agentien zu unterwerfen, in der Hoffnung, aus ihnen Benzoësäure wieder herzustellen. Die Versuche mit Nitrobenzoësäure haben noch nicht die gewünschten Resultate gegeben, glücklicher war ich mit Benzaminsäure.

Wird Benzaminsäure in vielem Wasser gelöst mit Braunstein anhaltend gekocht, so erleidet sie eine Zersetzung, die sich durch das Auftreten kleiner Gasbläschen und einer intensiv rothen Färbung bemerklich macht. Das entweichende Gas besteht aus Stickstoff, dem Spuren von Kohlensäure beigemengt sind. Nach mehrtägigem Kochen ist die Einwirkung vollendet; aus der abfiltrirten Lösung fällt essigsaures Bleioxyd die kleine Menge des gebildeten Farbstoffs vollständig aus, während aus dem Filtrat sich beim Abdampfen ein schwer lösliches Bleisalz abscheidet, das mit kaltem Wasser gewaschen, darauf in heifsem Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Aus der vom Schwefelblei getrennten heifsen Lösung krystallisirte eine Substanz in kleinen Blättchen, die sich durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser reinigen liefs. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in kochendem, besitzt eine stark saure Reaction, schmilzt beim Erhitzen unter Verbreitung eines kratzenden Geruchs. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, die an kalten Gegenständen die Säure in stark glänzenden feinen Nadeln absetzen. Mit überschüssigem Kalk erhitzt bildet sich aus dieser Säure reichlich Benzol. Ihre Eigenschaften, sowie die Ergebnisse ihrer Analysen lassen keinen Zweifel über ihre Identität mit Benzoësäure.

I. 0,2187 Grm. der gereinigten, im Wasser getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5565 CO_2 und 0,0978 HO.

II. 0,1711 Grm. gaben 0,4267 CO_2 und 0,0876 HO.

Stickstoff konnte in der Säure nicht nachgewiesen werden.

Die aus diesen Analysen berechnete Zusammensetzung stimmt annähernd mit der der Benzoësäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{14}	68,85	69,39	68,01
H_6	4,92	4,96	5,68
O_4	26,23	25,65	26,31
	100,00	100,00	100,00.

Das Barytsalz wurde dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt; es ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in kleinen Blättchen, die sich vom benzoësauren Baryt nicht unterscheiden lassen.

0,2300 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1435 BaO, SO_3.

Daraus berechnet 40,98 pC. BaO.

Die Formel BaO, $C_{14}H_5O_3$ verlangt 40,52 pC. BaO.

Viel rascher als Braunstein zersetzt übermangansaures Kali die Benzaminsäure; Schwefelsäure fällt in dem Filtrat die gebildete Säure, die sich mit der vorigen und der Benzoësäure in allen ihren Eigenschaften so übereinstimmend zeigte, dafs ich es unterlassen habe, ihre Analyse auszuführen.

Ein Gemisch von chroms. Kali und Schwefelsäure wirkt sehr energisch auf Benzaminsäure. In den entweichenden Gasen ist viel Kohlensäure enthalten, was auf eine tiefer eingreifende Zersetzung hindeutet.

Eine heifse Lösung von Benzaminsäure absorbirt einen Strom von Chlorgas vollständig. Unterbricht man das Zuleiten des Gases, wenn es nicht mehr aufgenommen wird und sich durch den Geruch zu erkennen giebt; so haben sich in der Flüssigkeit Salzsäure und eine organische Säure gebildet, welche letztere beim Erkalten auskrystallisirt. Auch diese Säure besitzt alle Eigenschaften der Benzoësäure. Sie wurde,

durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt und bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen.

I. 0,2777 Grm. Substanz gaben 0,6980 CO_2 und 0,1334 HO.

II. 0,2683 Grm. Substanz gaben 0,6745 CO_2 und 0,1211 HO.

Weder Stickstoff noch Chlor konnte in derselben gefunden werden.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{14}	68,85	68,55	68,57
H_8	4,92	5,33	5,01
O_4	26,23	26,12	26,42
	100,00	100,00	100,00.

Die Verbindung dieser Säure mit Baryt verhält sich genau wie die der Benzoësäure. Von dem durch Krystallisation aus Wasser gereinigten und bei 100° getrockneten Salz wurde der Gehalt an Baryt bestimmt.

0,1811 Grm. gaben 0,1125 BaO, SO_3.

Daraus berechnet 40,80 pC. BaO, während der Formel BaO, $C_{14}H_8O_3$ 40,37 pC. BaO entsprechen.

Das Bleisalz scheidet sich in schönen glänzenden Blättchen ab, wenn eine Lösung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd versetzt wird. Sie wurden durch Waschen mit Wasser gereinigt und bei 100° getrocknet.

0,2363 Grm. derselben gaben 0,1617 PbO, SO_3.

Diesem entsprechen 50,42 pC. PbO.

Die Formel PbO, $C_{14}H_8O_3$ verlangt 49,79 pC. PbO.

Die aus Benzaminsäure mittelst Braunstein und Chlor erhaltenen Säuren und Benzoësäure sind somit identisch. Folgende Formeln versinnlichen den Procefs ihrer Bildung:

$$HO.\left(C_{12}\overset{H_4}{NH_2}\right)C_2;\ O_2 + O = HO.\left(C_{12}\overset{H_4}{H}\right)C_2;\ O_2 + HO + N.$$

$$\underbrace{HO.\left(C_{12}\overset{H_4}{NH_2}\right)C_2;\ O_2}_{\text{Benzaminsäure.}} + Cl = \underbrace{HO.\left(C_{12}\overset{H_4}{H}\right)C_2;\ O_2}_{\text{Benzoësäure.}} + HCl + N.$$

Ueber das Verhalten der Anthranilsäure gegen Braunstein und Chlor werde ich Versuche anstellen, sobald mir eine hinreichende Menge derselben zu Gebote steht. Ob die genannten Agentien auf diese Säure einwirken, wie auf Benzaminsäure, und eine neue Säure bilden, die der Benzoësäure isomer ist, oder ob die Zersetzung in der Weise erfolgt, dafs Phenylsäure, Kohlensäure, Wasser und Stickstoff als Endproducte auftreten, mufs der Versuch entscheiden.

Zum Schlufs stelle ich die Resultate der beschriebenen Versuche kurz zusammen:

1) Nitrobenzoësäure erhält man leicht rein durch Erhitzen von Benzoësäure mit Salpeter und Schwefelsäure.

2) Benzaminsäure wird durch salpetrige Säure in eine neue, der Salicylsäure isomere Säure, Oxybenzoësäure, verwandelt, die durch Salpetersäure in Nitrooxybenzoësäure übergeführt wird.

3) Benzoësäure kann aus Benzaminsäure regenerirt werden mittelst oxydirender Agentien, wie Manganhyperoxyd, übermangansaures Kali und Chlor.

Ueber Wasser-, Aether- und Säure-Theorie;

von *Ch. Gerhardt*.

Ich lese so eben in einem der letzten Hefte der Annalen der Chemie und Pharmacie (XC, 46) einen von Hrn. Kolbe direct an Hrn. Williamson gerichteten Aufsatz, in welchem meiner mehrmals auf eine Art gedacht ist, die ich nicht ohne Antwort lassen kann. Es ist dies zum zweitenmal, dafs Hr. Kolbe mir die Ehre erzeigt, meine Ansichten und Arbeiten zu besprechen, und zwar in einem Tone, welchen

ich mir gegen Niemanden erlauben würde; ich hätte gerne auch diesmal die Angriffe dieses reizbaren Chemikers unberücksichtigt gelassen, wenn nicht deren Wiederholung in Liebig's Annalen dem deutschen Publikum als der Ausdruck von Liebig's eigener Meinung erscheinen möchte *).

Uebrigens liegt es mir blofs daran, einen die Vaterschaft der angefochtenen Theorieen betreffenden historischen Irrthum zu berichtigen; und meine Rechte auf ein Eigenthum zu vindiciren, für welches mir seit Jahren so viele Schmähworte und Hiebe zu Theil geworden sind. Es wäre doch gar zu lächerlich, den Rücken herzuhalten, um anderer Vergehen auszubüfsen.

Hr. Kolbe erglüht vor Unwillen über, wie er es heifst, „die Williamson'sche Wasser-, Aether- und Säure-Theorie". Ich begreife nicht, wie eine Theorie, deren erste und wichtigste Punkte vor mehreren Jahren durch mich aufgestellt wurden, jetzt auf einmal zur Williamson'schen Theorie geworden ist. Wer hat denn zuerst gesagt, das Wasser sey H^2O und nicht HO; Kalihydrat sey KHO und nicht KO, HO; Kaliumoxyd sey K^2O und nicht KO; Aether sey Ae^2O und nicht AeO; sog. wasserhaltige Salpetersäure sey NHO^3 und nicht NO^5, HO, u. s. w.? Wer hat denn zuerst gesagt, der Alkohol sey die Weinsäure des Wassers? Wer hat denn die Schreibweise ersonnen, welcher sich Williamson und die andern englischen Chemiker bedienen, um diese Zusammensetzungsdifferenzen auszudrücken? .....

Es ist ganz gleichgültig für den Grund der Sache, wie man in diesen Formeln die Elemente gruppirt; ich habe mich schon längst, in einer gemeinschaftlich mit Chancel abgefafsten Notiz, über den wahren Sinn der sogenannten rationellen Formeln

*) Das ist doch nicht vorauszusetzen. D. R.

ausgesprochen. Der Hauptpunkt aber, welcher jetzt die Chemiker in zwei Parteien trennt, liegt *in dem relativen Atomgewicht* zwischen Oxyden und Oxydhydraten, Aether und Alkohol, sogenannten wasserfreien und sogenannten wasserhaltigen einbasischen Säuren. Nach der älteren Schule sind in allen Oxydhydraten, im Alkohol wie in den sogenannten wasserhaltigen einbasischen Säuren, die Elemente des Wassers enthalten. *Diefs nun habe ich zuerst vor allen andern Chemikern geläugnet* : Kalihydrat, Alkohol, Essigsäure, sagte ich, enthalten kein Wasser; Berzelius und die ältere Schule verdoppeln die Atomgewichte dieser Körper, und meinen, sie enthalten Wasser. Diefs ist der Fundamentalunterschied zwischen den beiden Theorieen.

Lange Zeit bin ich allein, mit Laurent, der Vertheidiger meiner Meinung geblieben; später schlofs sich uns Chancel an, und noch später Williamson. Beide letzteren Chemiker haben fast zu gleicher Zeit ihre vortrefflichen Versuche über die Aether veröffentlicht; ihre Resultate waren wichtige Beiträge zur weiteren Begründung der neuen Theorie, um die sich allerdings Williamson eigene Verdienste erworben hat; aber lange vor ihm derivirten Laurent und ich vom Wasser den Alkohol und den Aether, und schrieben sie AeHO und Ae^2O, und was die wasserfreien Säuren betrifft, so waren sie von mir entdeckt, ehe noch Williamson sich darüber aussprach.

Was die im Streite begriffenen Fragen selbst betrifft, so verweise ich auf den nächstens erscheinenden vierten Band meiner organischen Chemie, wo dieselben zur Genüge entwickelt und beantwortet sind.

Ueber Kolbe's chemische Formeln;

von *A. Williamson* *).

Vor einiger Zeit wurde in dem Philosophical Magazine **) eine Abhandlung von Wrightson „über das Atomgewicht und die Constitution der Alkohole" veröffentlicht. Wrightson erhielt bei der Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf eine Mischung von Cyanäthyl und Cyanamyl eine Mischung von Propionsäure und Capronsäure — ein in keiner Weise überraschendes Resultat, da bekanntlich diese Säuren bei der Einwirkung von Kali auf die genannten Cyanverbindungen entstehen. Es scheint indefs, dafs Kolbe es für möglich hielt, es könnte hierbei auch eine neue intermediäre Säure entstehen, und dafs er glaubte, diese intermediäre Säure müsse gebildet werden, wenn gewisse Ansichten, die ich über die Constitution des Wassers habe, richtig seyen; und die negativen Resultate der genannten Versuche wurden demgemäfs als gegen diese Ansichten sprechend angeführt. Zum Unglück für den, welcher diese Versuche anstellte, und noch mehr für den, welcher sie veranlafste, war die ganze Auffassung der Sache eine irrige; und hätte sich Kolbe die Mühe gegeben, die neuere Theorie über die Constitution dieser Säuren genauer kennen zu lernen, so hätte er selbst gesehen, dafs mit dieser Theorie jene intermediäre Säure eben so unverträglich ist, als mit Kolbe's eigener Ansicht. Wrightson scheint seine Versuche unter Kolbe's Leitung ausgeführt zu haben, und ich hatte Gelegenheit, ihm, schon ehe sein Aufsatz veröffentlicht war, die Art des begangenen

*) Aus dem Quarterly Journal of the Chemical Society, VII, vom Verf. mitgetheilt.

**) Vergl. diese Annalen XC, 36.

Irrthums zu erklären. Nachdem der Aufsatz veröffentlicht war, veröffentlichte auch ich — auf Rücksicht aus die ausgezeichneten Leistungen Kolbe's, von welchem der Aufsatz eigentlich herrührt — einige Bemerkungen, um das in jenem Aufsatz herrschende Mifsverständnifs aufzuklären und darzuthun, dafs das von Kolbe als möglich betrachtete Resultat keineswegs eine Folgerung aus meiner Theorie sey, wie er es meinte, da es in der That mit dieser noch weniger verträglich als mit jeder andern ist.

Anstatt seinen Irrthum offen einzugestehen, versucht nun Kolbe denselben in einer neuen Abhandlung *) zu rechtfertigen, welche ausdrücklich die Kritik meiner Ansichten zum Gegenstand hat. Es erwächst mir dadurch die Verpflichtung, einige weitere Bemerkungen über diesen Gegenstand mitzutheilen, und bei der Erörterung der von Kolbe angeführten Beweise wird es unvermeidlich, auf die eigenthümlichen Fehler und Irrthümer in Kolbe's theoretischen Ansichten, dem Ursprung seines Mifsverständnisses, näher einzugehen, als ich diefs gewünscht hätte. Da diese Discussion von Kolbe selbst herbeigeführt wurde, wird er sich gewifs dadurch, dafs ich auch seine Ansichten kritisire, nicht verletzt fühlen.

Kolbe sagt, dafs die Versuche über die Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf Cyanäthyl und Cyanamyl nicht angestellt wurden, um die Richtigkeit der Othyltheorie **) zu prüfen, da er die Unrichtigkeit dieser Theorie schon vor Anstellung jener Versuche als genügend dargethan betrachtete. Alles, was er von diesen Versuchen erwartete, war die Prü-

*) Chem. Soc. Qu. J. VII, 111; diese Annalen XC, 46.

**) *Othyl* nennt Williamson das, von Gerhardt als Acetyl bezeichnete, sauerstoffhaltige Radical $C_4H_3O_2$, welches in der Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ angenommen wird. P. R.

fung der Ansicht, welche den Wasserstoff in dem Wasser als theilbar betrachtet. Verstehe ich seine Argumentation recht, so ist sie folgende: Die Verbindung $(C_2H_3)^{\frown}C_2$ (Acetyl) mufs zwei Atome Methyl erhalten, wenn Wasser zwei Atome Wasserstoff enthält, und dann müfste sich das Eine jener beiden Atome durch eine homologe Substanz, Aethyl, Amyl o. a., ersetzen lassen. Bei dieser Argumentation vergifst Kolbe, auffallend genug, dafs seine Prämissen gar nicht in anerkanntem Zusammenhang mit der eigentlichen Streitfrage stehen und lediglich von ihm erfunden sind. Denn das Radical $(C_2H_3)^{\frown}C_2$ existirt nur in der Einbildung Kolbe's; und die Chemiker waren bisher nicht damit bekannt geworden, dafs es in dem Grade eine der des Wassers ähnliche Constitution besitze, dafs, wenn das in ihm enthaltene Methyl nicht halbirt werden kann, auch der Wasserstoff des Wassers untheilbar seyn mufs. Die Theorie, welche Kolbe bestreitet, erkannte die Existenz dieses aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicals niemals an, sondern erklärte die Constitution der Essigsäure und der damit in Eine Reihe gehörigen Substanzen in einer ganz anderen Weise; und man kann derselben vernünftiger Weise keinen Vorwurf wegen der unrichtigen Schlufsfolgerungen machen, welche Kolbe und Wrightson sich erlaubten. Ich bin so von Kolbe's Aufrichtigkeit überzeugt, dafs ich bei dieser seiner Argumentation es nur einem vollständigen Mifsverständnifs zuschreiben kann, wenn er so mühsam, um meine Ansichten zu widerlegen, eine Thatsache zu beweisen sucht, die eine ganz nothwendige Folgerung aus denselben ist.

Aber Kolbe mifsversteht nicht nur die Streitfrage im Allgemeinen, er ist gleichermafsen ungenau in seinen Angaben über die einzelnen chemischen Vorgänge, welche er bespricht. Er giebt an, Cyanmethyl werde durch drei Atome Wasser zersetzt, und setzt so voraus, wasserfreie Essigsäure

werde bei einer Zersetzung gebildet, die, wie jedermann weifs, durch die Einwirkung von Kalihydrat bewirkt und bei welcher das Alkali in essigsaures Salz umgewandelt wird, indem der Vorgang, empirisch ausgedrückt, ist :

$$CH_3CN + \begin{matrix} H_2 \\ K \end{matrix} O_2 = C_2H_3KO_2 + NH_3.$$

Kolbe wollte natürlich nicht die wohlbekannte Thatsache in Abrede stellen, dafs Kalihydrat das thätige Agens bei diesem Vorgang ist, aber seine Art, über chemische Vorgänge zu sprechen, ist so eigenthümlich, dafs er wirklich glaubte jenen Vorgang doch gehörig beschrieben zu haben, indem er durch Nichtberücksichtigen des Kalis eine ungerade Anzahl Atome Wasser einführte und so zu Formeln kam, die sich nicht halbiren lassen, wie sie es nach den von ihm bestrittenen Ansichten thun sollten.

Durch seine ganze Abhandlung hindurch zeigt Kolbe eine merkwürdige Unbekanntschaft mit den Ansichten, welche er bestreiten will, und man ist wirklich geneigt zu zweifeln, ob er sie je mit ernstlicher Aufmerksamkeit beehrte, bevor er seine Abhandlung schrieb. Es ist wenigstens ohne eine solche Voraussetzung sehr schwierig, sich darüber Rechenschaft zu geben, dafs er in einigen der wichtigsten Punkte die neuen Theorieen annimmt, und in der That zu den Principien derselben als der natürlichsten Erklärung der Thatsachen hinneigt. Wirklich gereicht Kolbe's Abhandlung den neuen Ideen in der Chemie zu einer so schätzbaren Bestätigung, wie sie nur je dem chemischen Publikum dargeboten wurde; denn ungeachtet er diese Ideen leugnet, nimmt er doch, ohne es zu wissen und zu wollen, die leitenden Principien derselben an und verräth, in seiner eigenthümlichen Ausdrucksweise, dieselben Ansichten, welche er bestreiten wollte. Indem wir in dem Folgenden den Inhalt seiner Abhandlung genauer beleuchten, wird sich noch Gelegenheit bieten, auf

diese Eigenthümlichkeiten hinsichtlich der chemischen Sprechweise und der Schreibart der Formeln zurückzukommen, durch welche sich Kolbe so sehr von uns unterscheidet und verhindert wird, chemische Vorgänge in ihrer einfachsten und wenigst hypothetischen Form auszudrücken, oder, wenn so von anderen ausgedrückt, zu verstehen.

Der erste Theil von Kolbe's Abhandlung discutirt im Wesentlichen die Theorie der Aetherbildung, zu welcher ich vor einigen Jahren durch eine Reihe von Versuchen, die ich über diesen Gegenstand anstellte, geleitet wurde. Kolbe wirft mir vor, dafs ich „der bisherigen Aethertheorie", welche so lange ein Grundpfeiler der theoretischen organischen Chemie gewesen sei, keine gründlichere Widerlegung widme. Nun weifs jeder Chemiker, dafs zu der Zeit, wo meine Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht wurden, zwei ganz verschiedene Theoreien über die Aetherbildung von ausgezeichneten Chemikern aufgestellt worden waren, deren jede für die Erklärung des Vorgangs sich doch unzureichend erwies. Meines Wissens habe ich mir nie angemafst, durch meine Versuche über diesen Gegenstand eine von den beiden früheren Theorieen der Aetherbildung widerlegen zu wollen, denn beide waren durch Thatsachen, die jedem Chemiker bekannt sind, schon widerlegt, ehe ich über diesen Gegenstand arbeitete. Da dieser Punkt von einiger Erheblichkeit ist, mufs ich mir erlauben darauf näher einzugehen und mit wenig Worten darzulegen, wie ich die damalige Sachlage hinsichtlich dieser Frage auffasse. Die zwei Theorieen über Aetherbildung wurden nach dem Princip derselben gewöhnlich als die Contact-Theorie und die chemische Theorie unterschieden. Die letztere schrieb die Bildung des Aethers auf Rechnung der Einwirkung der Hitze auf die Aetherschwefelsäure; die erstere erfand den Ausdruck Contact-Wirkung oder katalytische Kraft und sprach aus, die Schwefelsäure wirke vermöge

dieser Kraft und nicht durch ihre gewöhnliche chemische Affinität. Durch die blofse Aufstellung eines Namens für die Ursache einer ungewöhnlichen Zersetzungsweise förderte nun die Contacttheorie in keiner Weise unsere Kenntnisse über dieselbe; obgleich einige Chemiker sich der Einbildung hingaben, die Schwierigkeit sey durch die Aufstellung des neuen Namens beseitigt. Die chemische Theorie war gewifs der erste wirkliche Schritt zu einer Erklärung des Vorgangs, aber sie setzte zu diesem Zweck Thatsachen voraus, welche sich bei späteren Versuchsreihen nicht bestätigt fanden. — Kolbe sagt uns nun nicht, welche dieser beiden Theorieen er unter „der bisherigen Aethertheorie" versteht. Ist er der Ansicht, die Bildung von Aether und Wasser aus Alkohol lasse sich dadurch erklären, dafs man sie einer Contact-Wirkung der Schwefelsäure zuschreibt, so ist er leicht zufriedengestellt, da jede irgend denkbare andere Anordnung der Atome sich eben so gut durch diesen Ausspruch erklären liefse. Betrachtet er hingegen die chemische Theorie als einen Hauptpfeiler der organischen Chemie, so wäre es wünschenswerth belehrt zu werden, auf was er dieselbe beruhend betrachtet, da die vermeintliche Thatsache, auf welche diese Theorie ursprünglich gegründet wurde, nicht existirt.

Wenige Experimente mögen wohl so zu Schlufsfolgerungen über die Constitution von Körpern geeignet seyn, als direct synthetische; und Kolbe bemerkt mit Recht, dafs man durch consequente Schlufsfolgerungen von dieser Grundlage aus zu manchen höchst sonderbaren Resultaten gelangt. So bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure eine Verbindung von Selen und Schwefel:

$$SeO_2 + 2\,SH = SeS_2 + 2\,HO.$$

Ebenso, meint Kolbe, könnte man dazu geführt werden, den bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige

Säure sich abscheidenden Schwefel als eine Verbindung zu betrachten:

$$SO_2 + 2\,SH = SS_2 + 2\,HO,$$

und er bemerkt sehr richtig, dafs solche Schlufsfolgerungen, wie diese, ganz nothwendig aus der Art zu schliefsen hervorgehen, nach welcher ich einen Beweisgrund für meine Theorie der Aetherbildung aus der Thatsache abgeleitet hatte, dafs durch Einwirkung von Jodmethyl auf die aus Alkohol und Kalium entstehende Verbindung ein s. g. gemischter Aether oder die Verbindung von Methyloxyd und Aethyloxyd entsteht. Obgleich die Wahrnehmung von Interesse ist, dafs Kolbe die Nothwendigkeit einsieht, die Betrachtung der Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft sey in allgemeinerer Weise durchzuführen, so ist man doch überrascht zu finden, dafs er so wenig mit den Ansichten, welche er kritisiren will, bekannt ist, um als eine eigene Ansicht gerade eine Schlufsfolgerung hinzustellen, welche wir vertheidigen. So sagt er, jener gemischte Aether lasse sich ganz gut als eine Verbindung von Aethyloxyd und Methyloxyd betrachten, — eine Ansicht, von welcher er glaubt, dafs ich nicht geneigt sey, ihr beizutreten. „Ich vermuthe nämlich, dafs Williamson das Aethyloxyd und Methyloxyd überhaupt nicht für fähig hält, sich zu einer festen chemischen Verbindung zu vereinigen, und zwar aus dem Grunde nicht, weil sie hinsichtlich ihres chemischen Characters einander so nahe stehen. Dieses Vorurtheil läfst sich jedoch durch Analogieen aus der organischen Chemie leicht entkräften. Niemand hat bis jetzt Anstofs genommen, chemische Verbindungen zwischen Selen und Schwefel S_2Se, Chlor und Jod, JCl und JCl_3, die einander eben so nahe verwandt sind, als Methyloxyd und Aethyloxyd, gelten zu lassen. Warum sollte die Annahme der Verbindung $C_4H_3O \,.\, C_2H_3O$ weniger zulässig seyn?“

Hätte sich Kolbe die Mühe genommen, meine Ansichten kennen zu lernen, bevor er sich zur Kritik derselben anschickte, so hätte er wohl eine Schlufsfolgerung, deren Begründung mich viel Mühe gekostet hat, nicht in dieser Art als eine durch sein eignes Nachdenken herausgebrachte Idee ausgesprochen. Er nimmt in meiner Formel das Atomgewicht des Kohlenstoffs und Sauerstoffs anders an, und statt darin 8 Atome Kohlenstoff vom Atomgewicht 12 zu setzen, schreibt er die doppelte Anzahl Atome Kohlenstoff vom halb so grofsen Atomgewicht; — in derselben Art schreibt er 2 Atome Sauerstoff vom Atomgewicht 8 statt Eines Atoms Sauerstoff vom Atomgewicht 16. Die Betrachtungen, durch welche er uns zu überzeugen sucht, dafs sich Aethyloxyd und Methyloxyd wohl verbinden *können*, sind ausgezeichnet, aber vielleicht sehr überflüssig, nachdem ich den Beweis geliefert habe, dafs sie es *wirklich thun*.

Die Bildung dieses s. g. gemischten Aethers hatte ich erklärt als beruhend auf der Substitution von Methyl an die Stelle von Wasserstoff im Alkohol, durch die vermittelnde Wirkung des Kaliums :

$$\begin{matrix} C_4H_5O \\ K\ O \end{matrix} + C_2H_3J = \begin{matrix} C_4H_5O \\ C_2H_3O \end{matrix} + KJ.$$

Wenn nun Kolbe zugiebt, dafs sich diese Verbindung bildet, und der Ansicht ist, dafs, wenn *analoge* Körper wie Schwefel und Selen sich verbinden, dasselbe in ähnlichen Fällen vorausgesetzt werden mufs für identische Substanzen wie Schwefel und Schwefel, so kann er consequenter Weise nicht leugnen, dafs das bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die aus Alkohol und Kalium entstehende Verbindung sich bildende Product beide Atome Aethyl enthalten, oder nach seiner Ausdrucksweise eine Verbindung von Aether und Aether seyn mufs :

$$\begin{matrix} C_4H_5O \\ K\ O \end{matrix} + C_4H_5J = \begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix} + KJ.$$

Wird Ein Atom Alkohol durch die Formel $C_4H_6O_2$ dargestellt, so mufs Ein Atom freier Aether die Formel $C_8H_{10}O_2$ haben, indem es die Elemente von 2 Atomen Aether, wie derselbe in Verbindungen enthalten ist, in sich einschliefst; und Kolbe kann sich aus meinen Abhandlungen über diesen Gegenstand überzeugen, wie ich von Anfang an ausdrücklich hervorhob, dafs das richtige Verhältnifs der Atomgewichte des Alkohols und des Aethers sich ausdrücken lasse entweder durch Halbirung der alten Formel des Alkohols ($C_4H_6O_2$), oder durch Verdopplung der alten Formel des Aethers (C_4H_5O).

Aethylmethyl-Aether ist eine Verbindung von Aethyloxyd und Methyloxyd, in demselben Sinne, wie Alkohol eine Verbindung von Aethyloxyd und Wasser, und wie gewöhnlicher Aether eine Verbindung von Aethyloxyd und Aethyloxyd ist.

Betrachten wir Amylalkohol und die Reihe von Aetherarten, die sich aus ihm durch Substitution von Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl und zuletzt Amyl an die Stelle von Wasserstoff erhalten lassen :

$$\begin{matrix} C_{10}H_{11}O_2 \\ H \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_{10}H_{11}O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_{10}H_{11}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_{10}H_{11}O_2 \\ C_6H_7 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_{10}H_{11}O_2 \\ C_8H_9 \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_{10}H_{11}O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}.$$

Alle diese Aetherarten können durch die Einwirkung der Jodverbindungen von Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl und Amyl auf die aus Amylalkohol und Kalium entstehende Verbindung $\begin{matrix} C_{10}H_{11}O_2 \\ K \end{matrix}$ hervorgebracht werden, und Kolbe's eigene Beweisführung reicht vollkommen hin um darzuthun, dafs das letzte Glied jener Reihe durch eine analoge Formel auszudrücken sey, wie die vorhergehenden Glieder. Und dafs diese Analogie stattfindet, ist es, was ich behauptete. Die Alkoholart selbst läfst sich durch Einwirkung von Jodwasser-

stoffsäure auf die Verbindung $\overset{C_{18}H_{17}}{K}O_2$ erhalten, gerade so, wie die Aetherarten durch Einwirkung der Jodverbindungen von Radicalen.

Vergleichen wir nun die Formeln der Kaliumverbindungen, welche sich vom Wasser, Methyloxyd, Aethyloxyd u. s. w. ableiten, nämlich des Kalihydrats, des Kalimethylats, des Kaliäthylats u. s. w. Jedermann giebt zu, dafs das Verhältnifs der Atomgewichte dieser Verbindungen ausgedrückt ist durch die Formeln

$$\overset{H}{K}O_2 \qquad \overset{C_2H_3}{K}O_2 \qquad \overset{C_4H_5}{K}O_2 \ldots\ldots\ldots,$$

und läfst man Jodwasserstoffsäure auf dieselben einwirken, so wird, wie für die letzteren Glieder der Reihe alle Chemiker einig sind, das Kalium einfach durch Wasserstoff ersetzt und die entsprechende Alkoholart gebildet. Aber dann läfst sich nicht leugnen, dafs auch bei dem ersten Glied der Reihe der Vorgang ein ganz analoger seyn mufs; d. h., dafs bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kalihydrat das Kalium durch Wasserstoff ersetzt wird und sich also, analog wie in den anderen Fällen, eine Verbindung $\overset{H}{H}O_2$ bildet:

$$\overset{H}{K}O_2 + HJ = \overset{H}{H}O_2 + KJ;$$

das will sagen, dafs wenn man die Formel des Alkohols in der gewöhnlichen Art schreibt, man nothwendig die des Wassers, und damit die der meisten andern einfachen Oxyde, verdoppeln mufs. Kurz ausgedrückt: es hat sich herausgestellt, dafs der Sauerstoff in solchen Verbindungen, wie Kalihydrat, Aethyloxydhydrat u. a., nicht theilbar ist, dafs er *Ein Atom* repräsentirt; und defshalb verdoppeln wir das Atomgewicht des Sauerstoffs, um Formeln wie die obigen zu

vermeiden, welche den Sauerstoffgehalt jener Verbindungen durch zwei Atome ausdrücken, und wir schreiben *) :

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Theta, \qquad \begin{matrix}H\\K\end{matrix}\Theta.$$

In derselben Weise sind die Atomgewichte von Kohlenstoff, Schwefel und einigen anderen nichtmetallischen Elementen zu verdoppeln; oder dasselbe Verhältnifs der Atomgewichte läfst sich auch, und das ist das Gewöhnlichere, so herstellen, dafs man die Atomgewichte von Wasserstoff und von den Metallen halbirt.

Es läfst sich nach diesen Betrachtungen leicht einsehen, dafs die eigentliche streitige Frage zwischen Kolbe und uns von dem ersteren in der eben in Rede stehenden Abhandlung übersehen worden ist. Denn übereinstimmend mit der Art, wie man früher chemische Vorgänge zu beurtheilen und auszudrücken pflegte, drückt er chemische Verbindungen als einfach auf einer Aneinanderreihung der Atome beruhend aus, und seine Formeln, um die Vorgänge chemischer Verbindungen darzustellen, sind wesentlich *additiv*, obgleich zahlreiche Fälle unter den am besten bekannten chemischen Vorgängen beweisen, dafs Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft bei ihnen das Wesentliche ist, welche er auch in einzelnen Fällen durch entsprechende Formeln anerkennen mufs. Wir hingegen zeigen, dafs in einer grofsen Zahl von Fällen, wo Kolbe lediglich Verbindung oder lediglich Zerfallen in die Bestandtheile annimmt, Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft das Wesentliche ist, und wir glauben, dafs sich alle chemischen Vorgänge von diesem Gesichtspunkt aus werden betrachten lassen, wenn die einzelnen Phasen, die bei ihnen stattfinden, erst genauer be-

*) $O = 8$, $\Theta = 16$; $C = 6$, $\mathfrak{C} = 12$; $\mathfrak{S} = 16$, $S = 32$, u. s. f.

kannt sind. Laurent zeigte vor einigen Jahren*), dafs das Chlor in dem s. g. freien Zustand als eine Verbindung von je zwei elementaren Atomen dieses Körpers zu betrachten ist, und dafs dasselbe für den Wasserstoff gilt; so dafs, wenn zwei Volume Chlorgas sich mit zwei Volumen Wasserstoffgas vereinigen, die vier Volume Chlorwasserstoffgas als zwei Atomen dieser Verbindung entsprechend zu betrachten sind, die sich dann durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft aus den elementaren Gasen gebildet hat. Ich möchte an Kolbe namentlich das Studium der Abhandlungen des genannten ausgezeichneten Chemikers empfehlen, da er sich dadurch manche Ueberraschungen ersparen könnte, welchen er sonst ausgesetzt bleiben möchte. Dasselbe gilt von Gerhardt's theoretischen Abhandlungen, und von einigen Abhandlungen Brodie's über verwandte Gegenstände, mit welchen Kolbe wohl nicht bekannt ist.

Kolbe stellt jede Absicht in Abrede, die Resultate, zu welchen ich hinsichtlich der Constitution des Alkohols und des Aethers gelangt bin, zu widerlegen, obgleich er dieselben nicht als bewiesen ansieht. Die Bildung des Amyläthyl-Aethers durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Mischung von Amyl- und Aethylalkohol läfst sich, wie er sich ausdrückt, eben so genügend nach der alten Aethertheorie erklären. Leider zeigt Kolbe nicht, wie; er würde sonst wahrscheinlich, als eine eigenthümliche Ansicht, die Erklärung herausgebracht haben, die ich für diesen Vorgang aufstellte, denn das zeigt er wirklich, wie sich die von mir für die Bildung von gewöhnlichem Aether durch Einwirkung der Aetherschwefelsäure auf Alkohol gegebene Gleichung der älteren Theorie entsprechend wiedergeben läfst. Er übersetzt diese Gleichung in der folgenden Weise :

$$C_4H_5O, SO_3 + HO, SO_3 + C_4H_5O, HO = 2(C_4H_5O) + 2(HO, SO_3).$$

*) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 295.

Nun aber ist die Gleichung, in dieser Art geschrieben, aus dem Gesichtspunkt einer jeden Theorie betrachtet unrichtig; denn nach keiner Theorie läfst sich das Additionszeichen in derselben Gleichung in zwei ganz verschiedenen Bedeutungen gebrauchen. Und wenn dieser Fehler verbessert wird, so entspricht die Gleichung keiner der Theorieen, die vor meinen Untersuchungen aufgestellt wurden; denn sie schreibt den chemischen Vorgang auf Rechnung eines Austausches des Platzes zwischen dem Aethyl in der Aetherschwefelsäure und dem Wasserstoff in dem Alkohol, was gerade die Sache ist, welche ich, im Widerspruch zu den früheren Ansichten, bewiesen habe. Aber in dem darauf folgenden Ausspruch giebt Kolbe unglücklicherweise den Beweis, dafs er den Sinn der Gleichung nicht verstanden hat, denn er sagt: „Welcher Hypothese der Aetherbildung durch Schwefelsäure man auch huldigen mag — wenn man nicht die Contactwirkung als die Ursache derselben ansehen will —, so bleibt es immer schwer verständlich, dafs bei derselben Temperatur, wo die Aetherschwefelsäure sich in Aether und Schwefelsäure zerlegt, Aetherschwefelsäure auch wieder gebildet wird.“ In dem einen Satz sagt Kolbe, dafs die Aetherbildung durch Zersetzung der Aetherschwefelsäure und des Alkohols nach doppelter Wahlverwandtschaft mit der älteren Theorie verträglich ist, und in dem nächsten Satz bezieht er sich auf die Bildung von Aether durch Einwirkung der Hitze auf die Aetherschwefelsäure als auf eine Thatsache, welche durch Contactwirkung zu erklären sey.

Kolbe geht dann darauf ein, die Theorie der Bewegung der Atome zu betrachten, für welche der Austausch zwischen Wasserstoff und Aethyl, erst in dem einen Sinne und dann in dem andern, ein Beispiel ist. Man darf nicht erwarten, dafs Kolbe diese allgemeinere Auffassung anerkenne, da er die Thatsache der Aetherbildung selbst, für

welche jene Theorie nur ein allgemeinerer Ausdruck ist, nicht anerkennt; ich darf mich deſshalb wohl als entschuldigt betrachten, wenn ich auf eine Erläuterung meiner Ansichten über diesen Gegenstand nicht eingehe. Kolbe versucht, das Princip des Platzwechsels zwischen den Atomen anzuwenden und zu erläutern, von welchem er die Ansicht zu haben scheint, derselbe müsse viel leichter zwischen weiter entfernten Atomen, wie z. B. in einem Gas, vor sich gehen, als in verhältnifsmäfsig näher befindlichen, wie in einer Flüssigkeit. Und er fragt: Wodurch unterscheidet sich ein Gemenge von Chlorgas und Wasserstoffgas und die Verbindung dieser beiden Elemente, wenn in der Verbindung die Wasserstoffatome die mit ihnen verbundenen Chloratome stets unter einander austauschen? Die Antwort darauf ist einfach, dafs in dem *Gemenge* der beiden Gase die Wasserstoffatome mit den Chloratomen *nicht* verbunden sind und sie somit auch nicht austauschen können. Weiter fragt er, wie es komme, dafs ein Gemenge von Aetherschwefelsäure und Alkohol *keine* freie Schwefelsäure enthalte, was der Fall seyn müsse, wenn Aethyl und Wasserstoff ihren Platz austauschen. Jedermann weifs, dafs die von ihm angegebene Thatsache unrichtig ist, denn ein Gemenge von Aetherschwefelsäure und Alkohol enthält wirklich etwas Schwefelsäure und Aether, und man kann um so mehr erstaunt seyn, dafs Kolbe diesen Umstand vergifst, da er an einer früheren Stelle seiner Abhandlung hervorhebt, dafs die Bildung von Schwefelsäure aus Aetherschwefelsäure einen Theil der (Contact-) Theorie der Aetherbildung ausmacht. Er sagt, dafs Chloräthyl nach meiner Theorie eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällen sollte, und er würde wohl finden, dafs dieses wirklich, wenn auch nur langsam, eintritt, denn es ist bekannt, dafs eine solche Fällung durch Jodäthyl bewirkt wird.

Für die weitere Analyse der Abhandlung Kolbe's müssen wir nun mit ihm zur Theorie der Aetherbildung zurückkehren. Um ein Beispiel dafür zu geben, mit welcher Leichtigkeit das Princip, dafs die Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft vor sich gehen, die Aetherbildung erklären läfst, erläuterte ich, in einer deutschen Mittheilung einer meiner Abhandlungen über diesen Gegenstand, die Einwirkung von Chlorzink auf Alkohol, und zeigte, dafs dieselbe sich erklären lasse durch eine Reihe von Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft, die denen vollkommen analog seyen, welche ich als in andern Fällen wirklich eintretend nachgewiesen hatte.

Kolbe sagt, die ältere Aethertheorie gebe eine eben so einfache Erklärung für diesen chemischen Vorgang, und um das zu beweisen, schreibt er unter die von mir aufgestellten Gleichungen andere, welche übereinstimmend mit den ersteren das Endresultat aus der Bildung von Chloräthyl und Zinkalkohol ableiten, aber sich von ihnen durch die Einführung gewisser Widersprüche unterscheiden, welche selbst durch Kolbe nicht aufrecht erhalten werden können. Die erste von ihm gegebene Gleichung ist eine genaue Uebertragung der meinigen, nur mit dem Unterschied, dafs Kolbe die Atomgewichte von Kohlenstoff und Sauerstoff nur halb so grofs annimmt, als ich es gethan hatte, und also doppelt so viel Atome dieser beiden Elemente schreiben mufs; diese Formel sagt aus, dafs bei der Einwirkung von Chlorzink auf Alkohol ein Austausch zwischen dem Wasserstoff und dem Zink vor sich gehe, so dafs Chlorwasserstoff und Ein Atom Zink-Alkohol (eine Verbindung von Aether und Zinkoxyd) gebildet werden. Die zweite Gleichung spricht aus, dafs bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol Wasserstoff und Aethyl ihre Plätze austauschen, unter Bildung von Chloräthyl und zwei Atomen Wasser. Es wird hierbei vor-

ausgesetzt, dafs Zink, Wasserstoff und Aethyl in der Art analoge Substanzen seyen, dafs sie einander ersetzen können. Die erste Gleichung erkennt an, dafs eine von den dreien im Alkohol durch eine andere ersetzt wird, ohne dafs die Anordnung der anderen Elemente im Alkohol eine Störung erleidet. Die zweite Gleichung sagt aus, dafs, wenn eine von den dreien durch eine andere ersetzt wird, die übrigen Elemente des Alkohols sich spalten. Beide Vorgänge sind aber ganz analoge Vorgänge, wo in dem Alkohol und in einer Chlorverbindung die basischen Bestandtheile ausgetauscht werden; doch ist Kolbe der Ansicht, in dem zweiten Falle spalte sich das neugebildete Oxyd aus Einem Atom in zwei, während in dem ersten Fall es als Ein Atom zusammenbleibe. In der dritten Gleichung begeht er einen ähnlichen Fehler, wie in der zweiten, denn hier nimmt er das Atomgewicht des Aethers unrichtig an, wie er es in der zweiten Gleichung mit dem des Wassers gethan hatte. Die von Kolbe gegebenen Gleichungen sind nur unrichtige Uebersetzungen der von mir nach meiner Theorie aufgestellten, und haben (aufser in Kolbe's Einbildung) keinen Zusammenhang mit einer anderen Theorie.

Nachdem Kolbe die Theorie der Aetherbildung behandelt hat, deren Besprechung mehr als eine Einleitung für den Hauptgegenstand der Abhandlung erscheint, verbreitet er sich ausführlich über die Constitution der Essigsäure und der mit ihr homologen Substanzen. Sein erster Einwurf gegen die Othyltheorie besteht darin, zu zeigen, dafs eine von ihm daraus abgeleitete Folgerung durch die Erfahrung widerlegt wird. In wenig Worte zusammengedrängt ist seine Argumentation folgende: Essigsäure soll Wasser seyn, dessen Wasserstoffgehalt zur Hälfte durch Othyl ersetzt ist; wäre dieses der Fall, so müfste bei der Electrolyse der Verbindung das Othyl sich an demselben Pole, wie der Wasserstoff, ab-

scheiden; der Versuch aber erweist das Gegentheil. Kolbe indefs verdreht die Theorie, welche er prüfen will, indem er von dem Radical Othyl ein solches Verhalten voraussetzt. Er sollte wissen, dafs ich niemals diesem Radical dasselbe Verhalten beilegte, welches dem Wasserstoff zukommt, sondern dafs das entgegengesetzte Verhalten, welches beide Substanzen bekanntlich besitzen, eher der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften als einer Verschiedenheit in der Stellung zugeschrieben wird. Kolbe kann doch schwerlich der Ansicht gewesen seyn, dafs ich die Eigenschaften und das Verhalten der Essigsäure als mit denen des Wassers übereinstimmend betrachte, oder als mit denen von Kalihydrat, welches doch auch zu demselben allgemeinen Typus gehört. Für den Fall jedoch, dafs er wirklich dieser Ansicht wäre, will ich ihm sagen, dafs bei der Ersetzung von Wasserstoff im Wasser durch ein dem Chlor näher stehendes Radical dieses keineswegs in Wasserstoff verwandelt wird und somit sich auch nicht wie Wasserstoff verhält, sondern zur Entstehung einer Verbindung von mehr sauren Eigenschaften Anlafs giebt; dafs bei der Ersetzung von Wasserstoff im Wasser durch ein mehr basisches Radical das Product nicht mehr Wasser, sondern eine stärkere Base ist; und dafs endlich bei der Ersetzung der Hälfte des Wasserstoffs im Wasser durch ein dem Chlor näher stehendes Radical und der anderen Hälfte durch ein mehr basisches Radical ein Salz entsteht, welches bei der Zersetzung durch den electrischen Strom wirklich den dem Chlor näher stehenden Bestandtheil in entgegengesetzter Richtung sich ausscheiden läfst, als den basischen Bestandtheil, obgleich beide Bestandtheile den Wasserstoff ersetzend und an der Stelle desselben in der Verbindung enthalten waren.

Kolbe sagt, der eben besprochene Einwurf sey schon hinreichend, meine Säuretheorie als unzulässig darzuthun;

und in der Meinung, hinsichtlich dieser Theorie zu dem gewünschten Ziele gekommen zu seyn, schreitet er nun zur Darlegung seiner eigenen schon früher veröffentlichten Versuche und Ansichten über diesen Gegenstand. Er scheint sich einigermaſsen verletzt zu fühlen, daſs diese Ansichten in den letzten Jahren verhältniſsmäſsig so wenig Beachtung gefunden haben, und macht mir zum Vorwurf, daſs ich sie völlig ignorirte. Es ist ganz richtig, daſs ich bei der Veröffentlichung meiner Ansichten über die Constitution der organischen Säuren Kolbe's Theorie über diesen Gegenstand nicht erwähnte; und ich muſs gestehen, daſs ich auch jetzt nur mit Bedauern mich durch seine Aufforderung dazu gedrängt sehe, dieses Stillschweigen zu brechen. Denn ich hatte gehofft, Kolbe würde von selbst Formeln aufgeben, welche nach ihrem Inhalt und nach ihrer Form vollkommen unzulässig sind, und die einen an und für sich gar nicht verwickelten oder schwierigen Gegenstand in hohem Grade verwirren. Die hauptsächlichste Eigenthümlichkeit in Kolbe's Art, chemische Verbindungen in Formeln auszudrücken, besteht in dem häufigen Gebrauche von Zeichen, die keinen bestimmten Sinn haben; und es giebt wirklich kaum einen anderen Chemiker, welcher dieses in demselben Grade thäte. Betrachten wir z. B. seine Formel der Essigsäure:

$$(C_2H_3)\frown C_2, O_3 . HO.$$

Von den Elementen (C_2H_3) wird vorausgesetzt, daſs sie in der Form als Methyl mit einander vereinigt in der Verbindung enthalten sind, und sie werden deſshalb durch Klammern von den übrigen Elementen der Verbindung abgesondert; C_2 wird mit ihnen durch ein Zeichen vereinigt, welches Kolbe zu diesem Zweck eigens erfunden hat und das von Gerhardt als eine Schnalle bezeichnet wird; O_3 wird als mit dem Methyl und dem Kohlenstoff in einer Weise verbunden betrachtet, die wiederum von jeder der schon betrachteten verschieden

sey, und ein neues Zeichen (ein Komma) wird deshalb in Anwendung gebracht; H und O seyen unter sich wiederum in einer anderen Weise verbunden, als die bisher betrachteten Verbindungsweisen sind, und diese vierte Art chemischer Verbindung wird durch einfaches Nebeneinanderschreiben der Elemente dargestellt; und endlich wird das (als fertig gebildetes betrachtete) Wasser den Elementen der wasserfreien Essigsäure mittelst eines fünften Zeichens (eines Punktes) angefügt. Wären nun selbst diese oder andere Verschiedenheiten in der Art, wie die Elemente der Essigsäure unter einander verbunden sind, nachgewiesen, so könnte man doch noch fragen, ob man dieselben nicht zweckmäfsiger durch Worte von bestimmtem Sinne angebe, als dafs man willkürliche und unbestimmte Zeichen dafür erfinde. Aber keine einzige dieser Verschiedenheiten läfst sich als wirklich existirend nachweisen, so dafs die Formel einer der einfachsten organischen Verbindungen durch die Einführung unerklärter Symbole für eingebildete Verschiedenheiten in den Verbindungszuständen der Elemente nur verwirrt wird.

Meine Einwürfe gegen Kolbe's Formeln lassen sich in den folgenden Sätzen zusammenfassen: 1) Diese Formeln geben ein unrichtiges Atomgewicht für die Säuren aus der Essigsäure-Reihe und für andere einbasische Säuren; denn wenn die Formel des Wassers HO geschrieben wird, so ist der empirische Ausdruck für Essigsäure $C_2H_2O_2$ und nicht das Doppelte, wie es doch in Kolbe's Formeln ausgedrückt ist. — 2) Jede Formel oder anderer Ausdruck für eine organische Verbindung ist natürlich für sie nur aufstellbar für die Umstände, unter welchen die Verbindung mit ihrer wesentlichen Form und ihren Eigenschaften existirt. So kann eine Formel für die Essigsäure nur unterhalb derjenigen Temperatur Gültigkeit haben, bei welcher die Verbindung Zersetzung erleidet; denn oberhalb dieser Grenze sind ja die Elemente nicht lau-

ger zu einer Verbindung von der Form und den Eigenschaften der Essigsäure mit einander vereinigt. Nun aber berücksichtigt Kolbe's Theorie gerade das Gegentheil; denn sie nimmt für die Essigsäure eine Anordnung der Elemente an, die für keine anderen Umstände nachgewiesen ist, als für solche, unter welchen ein essigsaures Salz zersetzenden Einflüssen unterliegt. Seine Definition von Essigsäure pafst nur auf die Elemente dieser Verbindung, wenn sie aufhören, zu der als Essigsäure bekannten Verbindung zusammengeordnet zu sein. — 3) Diese Theorie über die Constitution der Essigsäure verfehlt, oder vielmehr sie unterläfst es gänzlich, über die Bildung von Chlorothyl und wasserfreier Essigsäure Aufschlufs zu geben. — 4) Sie zeigt keine Beziehung zwischen Essigsäure und Alkohol, aus welchem letzteren doch die erstere durch Eintreten von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff entsteht.

$$C_2H_6\Theta + \Theta_2 = C_2H_4\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Wirklich giebt sie keine Rechenschaft über irgend eine der Umwandlungen, welche innerhalb des Typus der Essigsäure-Verbindungen vorkommen, und fängt gerade da an, wo eine richtige Theorie aufhört.

Ich bedaure, meine Bemerkungen nicht gut auf diese Einwürfe mehr negativer Art beschränken zu können, die nur zeigen, dafs es Kolbe nicht gelungen ist, eine zulässige Theorie über die Constitution der Essigsäure aufzustellen. Denn er hat einen grofsen Antheil an der Ausbildung von dem, was als der hauptsächlichste Mangel unseres jetzigen chemischen Systems zu betrachten ist. Während Andere suchten, die Erklärung chemischer Vorgänge zu vereinfachen, durch schärfere Bestimmung oder Beseitigung jener vagen und unbestimmten Ausdrücke, die in der Kindheit einer Wissenschaft nothwendig immer vorkommen, hat Kolbe in der entgegengesetzten Richtung gewirkt, und seine eigenen An-

sichten und die seiner Landsleute durch die Einführung vollkommen bedeutungsloser Zeichen für die Darstellung von nur in der Einbildung existirenden Thatsachen und eben so grundlosen Unterscheidungen verwirrt. So drückt z. B. seine Formel für die Essigsäure aus, dafs die Hälfte des darin enthaltenen Kohlenstoffs mit einem Theil des Wasserstoffs zu Methyl verbunden sey, und dafs die andere Hälfte mit diesem Methyl in einer etwas geheimnifsvollen Art (wie dies durch eine Schnalle angedeutet wird) vereinigt sey; drei Atome Sauerstoff seien in einer wiederum etwas anderen Art mit dieser Verbindung von Kohlenstoff und Methyl vereinigt, und mit dieser complicirteren Verbindung sey endlich noch fertiggebildetes Wasser vereinigt. Würde nun diese Art, den Verbindungsverhältnissen nur in der Einbildung existirender Bestandtheile willkürliche Zeichen zu geben, die Oberhand gewinnen über die Beschreibung der wesentlichen Eigenschaften einer Verbindung und die Vergleichung derselben mit denen anderer Verbindungen, wie es für die Classification nöthig ist, so würde die Chemie bald aufhören, eine Wissenschaft zu seyn. Es wäre gerade so wissenschaftlich, einen Eichbaum als aus den Holzblöcken, Scheiten und Spähnen bestehend zu beschreiben, zu welchen man ihn zerhacken kann, wie es wissenschaftlich ist, nach Kolbe's Art in der Essigsäure die Substanzen als Bestandtheile anzunehmen, die man daraus durch Einwirkung zerstörender Einflüsse erhalten kann. Ein Botaniker der letzteren Richtung würde sagen, die Hälfte der Blöcke sey mit einigen Scheiten durch eine mittelst Klammern vorzustellende Kraft vereinigt, die andere Hälfte sey mit diesem Aggregat vereinigt durch eine Kraft, welche durch eine Schnalle repräsentirt wird; Spähne seyen weiter damit vereinigt in einer dritten Art, für welche ein Komma der Ausdruck ist; und endlich sey noch ein Aggregat von Spähnen und Blöcken, durch eine vierte Kraft (einfache Zusammenstellung) zusammen-

gehalten, mit der Hauptmasse durch eine fünfte Kraft, die im Punkt ihren Ausdruck findet, vereinigt. Bedeutungslose Zeichen überall anzuwenden, ist Kolbe so geläufig geworden, dafs er, wo etwas zu erklären ist, die Erklärung zu seiner eigenen Befriedigung in der Art unternimmt, dafs er ein Zeichen für die unbekannte Ursache der Erscheinung erfindet. Er bildet sich ein, dafs Gleichungen, welche ein Endresultat durch eine gegebene Reihe von Zersetzungen erklären, einer andern Theorie angehörig werden, wenn sie auf eine andere Einheit reducirt und in der Form abgeändert werden, so dafs dasselbe Zeichen in verschiedener Bedeutung Anwendung findet. Er ist der Ansicht, das Wort „Contactwirkung" gebe eine bessere Erklärung für den Procefs der Aetherbildung, als eine Beschreibung der verschiedenen nach einander eintretenden Phasen, aus denen der Vorgang nachgewiesenermafsen zusammengesetzt ist. Zeichen und Worte sind gewifs unentbehrliche Hülfsmittel dafür, Thatsachen oder Gedanken auszudrücken; aber Kolbe wendet sie an an der Stelle von Thatsachen, und als Ersatzmittel für Ideen.

Kolbe spricht weiter zu Gunsten seiner Ansicht, dafs die Essigsäure Methyl und Kohlenstoff als ein gepaartes Radical $(C_2H_3)''C_2$ enthalte, und äufsert, dafs er in den vielen wichtigen Bereicherungen, welche die Geschichte der Essigsäure und der verwandten organischen Verbindungen seit der Aufstellung dieser Ansicht erhalten hat, nur eine weitere Bestätigung derselben erblicken kann. Er erklärt indefs nicht, inwiefern die Bildung des Chlorothyls und der wasserfreien Essigsäure und die zahlreichen Reactionen, bei denen sich Körper bilden die das Radical Othyl enthalten (welche Verbindungen alle seit der Aufstellung jener Ansicht entdeckt worden sind), sich als Bestätigungen für die Annahme jenes gepaarten Radicals betrachten lassen. Er sagt, dem Kohlenstoff sey die Fähigkeit nicht abzusprechen, mit Kohlenwasser-

stoffen ein solches gepaartes Radical zu bilden, da für das Selen, das Tellur und das Arsen diese Fähigkeit nachgewiesen worden ist. Kohlenstoff besitzt indefs nicht eine solche Aehnlichkeit mit den genannten anderen Elementen, dafs zu vermuthen wäre, er bilde ähnliche Verbindungen wie diese, sondern er verhält sich in den meisten Fällen so verschieden, dafs man viel eher dieses auch für den in Rede stehenden Fall voraussetzen könnte. Selbst wenn die Ersetzung eines Theils des Kohlenstoffs in der Essigsäure durch ein anderes Element gelänge, würde dieses noch keinen Beweis dafür abgeben, dafs der Kohlenstoff in der ursprünglichen Essigsäure unter zweierlei Form enthalten gewesen sey, eben so wenig, wie die Ersetzung eines Theils des Wasserstoffs im Aethyl durch Chlor beweist, dafs zwei Arten Wasserstoff in dem Aethyl vor der Substitution enthalten waren.

Kolbe sagt: „Nachdem sich durch die neuesten, höchst wichtigen Entdeckungen von Gerhardt und Chiozza die ursprüngliche Benzoyltheorie von Liebig und Wöhler als richtig erwiesen hat und es demnach kaum noch einem Zweifel unterliegt, dafs auch in der Essigsäure und anderen Acetylverbindungen ein sauerstoffhaltiges Radical auftritt, erscheint natürlich das alte Acetyl $(C_2H_3)^{\frown}C_2$ als das entferntere Radical, die selbstständige Atomgruppe $(C_2H_3)^{\frown}C_2O_2$ *) dagegen als näheres Radical derselben; man könnte es mit dem Namen Acetoxyl unterscheiden." Kolbe mufs sich erinnern, dafs Gerhardt und Chiozza Verbindungen, welche Othyl enthalten, ganz in derselben Weise darstellten, wie andere, welche Benzoyl enthalten, und ihre Untersuchungen erweisen die Richtigkeit der Othyltheorie durch dieselben Reactionen,

*) So war die Formel in der Mittheilung von Kolbe's Abhandlung in dem Chem. Soc. Qu. J. gedruckt; vergl. die Anmerkung S. 224. D. R.

welche als Beweise für die Benzoyltheorie angesehen werden. Aber sie thaten noch mehr für den Beweis der Othyltheorie, als was Kolbe für einen Beweis der Benzoyltheorie hält, denn Gerhardt stellte das Chlorothyl aus einem essigsauren Salze mittelst Phosphorsuperchlorids dar, eine Bildungsweise, welche vorher für das Chlorbenzoyl von Cahours entdeckt worden war, und die derselben Art ist als die, nach welcher die Chlorverbindungen der best bekannten Radicale, des Methyls, Aethyls, Amyls u. a. dargestellt werden. Kolbe erkennt so die entscheidende Bedeutung eines Zeugnisses an, welches auf den streitigen, als analog anerkannten Gegenstand angewendet, gerade das beweist, was er widerlegen will*).

Weiter deutet Kolbe auf Gerhardt's Entdeckung der wasserfreien einbasischen Säuren hin, und scheint geneigt zu seyn, die Folgerungen zu läugnen, welche sich hinsichtlich der Constitution derselben aus den beobachteten Siedepunkten, Dampfdichten u. a. ziehen lassen. Er schlägt dann Versuche vor, welchen er grofses Interesse beilegt, namentlich die Darstellung wasserfreier Essigsäure, in welcher eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen in der Gruppe $\frac{C_2H_3O}{C_2H_3O}O$ durch Chlor ersetzt ist. Die Existenz einer solchen Verbindung würde, wie er zugiebt, mit seiner Formel für die Essigsäure, wonach in dieser nur 3 Atome Wasserstoff enthalten sind, unverträglich sein. Auffallend ist es, wenn Kolbe nicht bemerkt haben sollte, dafs bei Einwirkung von Chlorothyl auf chloressigsaures Kali wasserfreie Essigsäure sich bilden mufs, in welcher von den 6 Atomen Wasserstoff 3 durch Chlor ersetzt sind :

---

*) Nachdem ich das Obige niedergeschrieben, sehe ich, dafs in der Mittheilung von Kolbe's Abhandlung in den Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 56, die Formel des Othyls mit abgeänderten Atomgewichten $[(C_2H_3)^{\frown}C_2O_3]$ an der Stelle der Formel der wasserfreien Essigsäure steht. Williamson.

$$C_2H_3\Theta Cl + \overset{C_2Cl_3\Theta}{K}\Theta = \overset{C_2Cl_3\Theta}{C_2H_3\Theta}\Theta + ClK,$$

gerade so, wie sich bei Einwirkung von Chlorothyl auf benzoësaures Kali Othyl-Benzoat bildet; auch sieht man nicht gut ein, inwiefern die Existenz der erstgenannten intermediären Säure die Unrichtigkeit der Kolbe'schen Formel deutlicher zeigen würde, wie die der letztgenannten und der andern durch Gerhardt entdeckten Säuren von ähnlicher Constitution. — Kolbe's Bemerkungen hinsichtlich der möglichen Zersetzung des Kali-Aethylats (der aus Alkohol und Kalium entstehenden Verbindung) durch den electrischen Strom sind vollkommen gleichwerthig mit denen über die entsprechende Zersetzung des essigsauren Salzes; und ich wüfste nicht, dafs, indem ich das Aethyl als in dieser Verbindung die Rolle eines dem Chlor näher stehenden Radicals spielend bezeichnete, ich Anlafs dazu gegeben hätte zu folgern, es müsse bei der Electrolyse sich einer Base ähnlich verhalten.

Ein wichtiger Gegenstand, über welchen die Ansichten einiger Chemiker jetzt besonders verwirrt sind, ist die Lehre von den chemischen Aequivalenten; und diese Verwirrung rührt grofsentheils davon her, dafs dasselbe Wort sorglos in verschiedenem Sinne gebraucht wird. Kolbe berührt in seiner Abhandlung diesen Gegenstand, und erörtert in Beziehung auf ihn, was er als einen Widerspruch gegen meine Theorie betrachtet. Ehe ich auf seine defsfallsigen Bemerkungen eingehe, mufs ich mir erlauben, an die atomistische Erklärung zu erinnern, welche ich für mehrbasische Säuren versuchte. Wenn in 2 Atomen Wasser die Hälfte des Wasserstoffs durch ein dem Chlor sich ähnlich verhaltendes Radical ersetzt wird, so kann die entstehende Säure einbasisch oder zweibasisch sein, je nach dem *Atomgewicht* des Radicals. Nehmen wir z. B. *äquivalente* Mengen Untersalpetersäure $N_2\Theta_4$ und schweflige Säure $S\Theta_2$, d. h. Mengen, welche dieselbe Quantität

Wasserstoff zu ersetzen im Stande sind; lassen wir die Untersalpetersäure 2 Atome Wasserstoff in 2 Atomen Wasser $\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\Theta$ ersetzen, und eben so die schweflige Säure an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff in 2 Atomen Wasser treten, so dafs sich einerseits Salpetersäure $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}N_2\Theta_4\Theta$ und andererseits Schwefelsäure $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}S\Theta_2\Theta$ bildet. Das erstere Product wird aus 2 Atomen von der Zusammensetzung $\begin{matrix}H\\N\Theta_2\end{matrix}\Theta$ bestehen, das zweite nur aus Einem Atom, weil $N_2\Theta_4$ sich in 2 Atome $N\Theta_2$ theilen läfst, während $S\Theta_2$ untheilbar ist; 2 Atome des ersteren Radicals sind mit Einem Atom des letzteren äquivalent. Wenn Ein Atom des zweibasischen Radicals zwei Atome Wasserstoff ersetzt, so hält es die Elemente, mit welchen der Wasserstoff verbunden gewesen war, zusammen; wenn aber dieselbe Menge Wasserstoff durch ein einbasisches Radical, wie z. B. Untersalpetersäure, ersetzt wird, so wirkt jedes von den zwei Atomen für sich, indem es Ein Atom Wasserstoff ersetzt. Basen bildende Radicale verhalten sich in ganz ähnlicher Weise. Die Atome von einigen unter ihnen können mehr Wasserstoff ersetzen, als die Atome von andern, d. h. sie haben ein anderes Aequivalentgewicht; und es giebt einzelne Metalle, welche Wasserstoff in zwei oder mehr bestimmten Proportionen ersetzen, d. h. mit verschiedenem Aequivalentgewicht auftreten können. So läfst sich das Zinn in dem Zinnchlorür betrachten als Ein Atom Wasserstoff in dem Chlorwasserstoff ersetzend; in dem Zinnchlorid, wo dasselbe Gewicht Metall mit der doppelten Menge Chlor verbunden ist, ersetzt es die doppelte Menge Wasserstoff. Aber obgleich das Aequivalent- oder Substitutionsgewicht des Metalls in den beiden genannten Verbindungen verschieden ist, bleibt doch sein Atomgewicht dasselbe. — So hat Eisen in Form des Oxy-

dals ein Aequivalent- oder Substitutionsgewicht = 28, denn 1 Theil Wasserstoff wird durch diese Menge Eisen ersetzt und in 1 Atom Wasser kann 1 oder können die 2 Atome Wasserstoff so ersetzt werden. Aber in dem Eisenoxyd sind nur $^2/_3$ jener Menge Metall mit derselben Menge Sauerstoff in Verbindung, denn 2 Atome Eisen ersetzen hier und sind äquivalent mit 3 Atomen Wasserstoff*).

Kolbe macht nun gegen Gerhardt einen Vorwurf daraus, dafs dieser ein eigenes Zeichen anwendet, um diese bekannte Verschiedenheit der Verbindungsmengen des Eisens in seinen zwei Oxyden und den entsprechenden Salzen auszudrücken. Er schreibt Gerhardt Formeln zu für die neutralen benzoësauren Salze der zwei Oxyde des Eisens, in welchen der basische Wasserstoff der Benzoësäure ersetzt ist das einemal durch Eisen mit dem gröfsten Verbindungsgewicht, welches dieses Metall zeigen kann, und das anderemal durch zwei Drittheile dieser Quantität Eisen, — Formeln, welche ganz genau die Verbindungsverhältnisse der Elemente in diesen beiden Salzen ausdrücken. Ich mufs nun bekennen, dafs — bei aller Anerkennung, wie sich durch solche Formeln die Zusammensetzung der Salze ganz logisch darstellen läfst, ohne zu irgend einer Hypothese Zuflucht zu nehmen und indem nur das Aequivalent- oder Substitutionsgewicht den Ausgangspunkt bildet — ich es doch für die meisten Fälle vorziehen möchte, einen atomistischen Ausdruck für die Constitution dieser Salze zu geben, da die Moleculargewichte oder, wie ich sagen möchte, die Atomgewichte der Salze dann dargestellt und ihre mehrbasischen oder mehrsäurigen Eigenschaften beschrieben werden. Statt das Zeichen des Eisens lediglich zur Bezeichnung des Aequivalent- oder Substitutionsgewichts

*) Hinsichtlich dieses Gegenstands verweise ich noch auf eine wichtige Abhandlung von Dr. Odling (Chem. Soc. Qu. J. VII, 1).

des Metalls zu benutzen und demgemäfs die Veränderungen in diesem Substitutionsgewicht durch Annahme verschiedener Zeichen auszudrücken, ziehe ich es vor, stets das *Atomgewicht* des Eisens in die Formeln für die verschiedenen Klassen seiner Salze aufzunehmen.

So, wenn Bz $=$ $C_7H_5\Theta$, haben wir $\frac{Bz}{fe}\,\Theta$ und $\frac{Bz_3}{fe_2}\Theta_3$ als die Formeln für das Eisenoxydul- und das Eisenoxydsalz der Benzoësäure. Wenn auch diese Formeln nicht mit Kolbe's Ansichten über diesen Gegenstand übereinstimmen, mufs er doch wohl anerkennen, dafs sie sich consequent an meine Methode, andere Verbindungen als Substitutionsproducte des Wassers auszudrücken, anschliefsen, und dafs zur Erklärung dafür, dafs 3 Atome Benzoësäure durch das Eisenoxyd in eine Verbindung vereinigt werden, die man ein dreisäuriges Salz nennen könnte, *ausschliefslich* die Thatsache dient, dafs das Aequivalentgewicht des Eisens veränderlich ist, während sein Atomgewicht stets dasselbe bleibt, oder mit andern Worten die Thatsache, dafs manchmal 1 Atom Eisen 1 Atom Wasserstoff ersetzt und manchmal 2 Atome Eisen 3 Atome Wasserstoff ersetzen. Kolbe wird dann gewifs einsehen, weshalb die Verbindungen unmöglich sind, welche er als möglich hinstellt, im Falle Gerhardt's Formeln für die benzoësauren Salze richtig wären; denn da das Aequivalentgewicht des Kaliums, so viel bekannt, in allen seinen Salzen dasselbe ist, darf man nicht erwarten, dafs dieses Metall sich wie ein Metall der s. g. Sesquioxyde verhalte, und bei der Fällung von Eisenalaun mufs natürlich jedes Atom Eisenoxyd ganz gefällt werden und kann sich nur ein gewöhnliches schwefelsaures Salz bilden.

Analysen von Mineralien des Grofsherzogthums Baden;

mitgetheilt von Prof. *Weltsien.*

---

1) Analyse des Brevicit (Mesol); von E. Tobler.

Dieses bisher unter dem Namen Natrolith angeführte Mineral findet sich auf Klingstein aufsitzend bei Oberschaffhausen am Kaiserstuhl; es besitzt ein spec. Gew. = 2,246; Härte = 6.

Das gepulverte Mineral gelatinirt mit Salzsäure.

Die Analyse ergab in 1,1895 Grm. Substanz :

SiO^3	0,5125	Grm.,	entsprechend	43,085 pC.
Al^2O^3	0,3475	„	„	29,214
NaO	0,1493	„	„	12,551
KO	0,0086	„	„	0,714
CaO	0,0375	„	„	3,152
MgO	0,0047	„	„	0,398
HO	—	„	„	11,000
				100,114 pC.

Aus diesen gefundenen Werthen ergeben sich zur Ableitung einer Formel folgende Verhältnisse des Sauerstoffgehalts der Bestandtheile. In

SiO^3	43,085 pC.	sind	22,83	O;	= 5,18, od. 15	= $(5SiO^3)$
Al^2O^3	29,214	„	13,64		= 3,09 „ 9	= $(3Al^2O^3)$
NaO	12,551	„	3,24			
KO	0,714	„	0,12			
CaO	3,152	„	0,90	(4,41)	= 1 „ 3	= (3 RO)
MgO	0,398	„	0,15			
HO	11,000	„	9,77		= 2,22 „ 6	= (6 HO)

Hiernach wäre die Formel : $\left.\begin{matrix}\dot{Na}\\ \dot{K}\\ \dot{Ca}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\}$ 3, $\ddot{Si}^3 + 3\ \dot{Al}\ddot{Si} + 6$ HO,

welche auf Procente berechnet giebt :

SiO^3	43,11	pC.
Al^2O^3	29,34	„
$NaO + KO$	13,26	„
$CaO + MgO$	3,99	„
HO	10,30	„
	100,00	pC.

Dieser Ausdruck stimmt völlig mit der von Berzelius angegebenen Formel ($\dot{R}^3\ddot{S}i^3 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + 6\,HO$) überein, welche sich für den Brevicit von Brevig in Norwegen abgeleitet findet, und welche anderseits bei Vorwalten des Gehalts an CaO gegen NaO auch für den Harringtonit Geltung haben soll.

Setzt man dabei 8 statt 6 Moleküle Wasser, so wäre dieſs vielleicht auch der allgemeinste Ausdruck für die Gruppe der Mesole, wie Berzelius und später Hisinger annahmen.

Dem Natrolith sollte im Allgemeinen die Zusammensetzung $\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + 2\,HO$ zukommen und eine Reihe von Analysen solcher Mineralien haben dieses zu bestätigen. Die viel geringere Aehnlichkeit des für diese Analyse vorliegenden Minerals mit der Form des Natroliths ist aber wohl eben so augenfällig, als die Identität mit der von Berzelius für den Brevicit angenommenen Zusammensetzung bestimmt, und die Beilegung dieses Namens daher gerechtfertiget erscheinen kann.

2) Augit.

Fundort : Sasbach. Zur Analyse wurden wohlausgebildete Krystalle von dunkelbrauner Farbe verwendet. In Schwefelsäure zeigte sich das Mineral bis zu 22 pC. löslich.

Die Analyse ergab :

a) in dem mit $\dot{N}a\ddot{C}$ aufgeschlossenen Theil von *1,5190 Grm.* Substanz :

SiO^3	0,6745	Grm.,	entsprechend	44,404 pC.
Al^2O^3	0,1190	„	„	7,834 „
CaO	0,3433	„	„	22,600 „
MgO	0,1542	„	„	10,152 „
FeO	0,1795	„	„	11,815 „
MnO	0,0017	„	„	0,112 „

b) im durch Flufssäuredämpfe aufgeschlossenen Theil von *1,1285 Grm.* :

NaO	0,02466	Grm.,	entsprechend	2,132 pC.
KO	0,00730	„	„	0,647 „

c) nach Bestimmung der hygroscopischen Feuchtigkeit, Glühverlust an *0,5355 Grm.* :

HO 0,8055 Grm., entsprechend 1,030 pC.

Aus diesen gefundenen Werthen geht nachstehende Zusammenstellung hervor.

Gefunden	pC.		Sauerstoffverhältnisse		Molekule	Berechnet pC.
SiO^3	44,40		23,52	21	(7 $\ddot{S}i$)	45,27
Al^2O^3	7,83		3,65	3	(1 $\ddot{A}l$)	7,34
CaO	22,60		6,46	6	(6 $\dot{C}a$)	23,98
MgO	10,15		3,92			
NaO	2,13	(12,93)	0,55	4,58 4	(4 $\dot{M}g$+$\dot{N}a$ u. $\dot{K}$)	11,82
KO	0,65		0,11			
FeO	11,81		2,62			
MnO	0,11	(11,92)	0,02	2,64 2	(2 $\dot{F}e$ + $\dot{M}n$)	10,30
HO	1,03		0,91	1	(1 HO)	1,28
	100,72					100.

Demnach resultirt die Formel :

$(3\dot{C}a^3, \ddot{S}i + 2\dot{M}g^3, \ddot{S}i + \dot{F}e^3, \ddot{S}i + \ddot{A}l, \ddot{S}i + 1\,HO)$,

wobei Magnesia theilweise durch Natron und Kali, und das Eisen zum Theil durch Mangan vertreten ist. — Wollte man nach den Versuchen von Kudernatsch die Thonerde der Kieselsäure als electronegativen Bestandtheil der Verbindung bei-

zählen, so wäre die Sauerstoffmenge von $\ddot{S}i + \ddot{A}l$ zu jener der übrigen Basen wie 27,37 pC. zu 13,68 pC., das heist genau = 2 : 1, wonach dem Mineral die Formel zukäme :

$$\left.\begin{matrix} 6\,\dot{C}a \\ 4\,\dot{M}g + \dot{N}a, \dot{K} \\ 2\,\dot{F}e + \dot{M}n \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 7\,\ddot{S}i \\ 1\,\ddot{A}l. \end{matrix}$$

---

3) Analyse des Kupferwismuths; von R. Schenck.

Das Kupferwismutherz von Wittichen ist nur von Klaproth analysirt worden, nach dessen Analyse v. Kobell für dieses Mineral die Formel $\dot{C}u^3\ddot{B}i$ aufgestellt hat; Berzelius hingegen ertheilte demselben die Formel $\dot{C}u + \dot{B}i$*). Eine Wiederholung der Analyse schien daher nicht ohne Interesse zu seyn.

Die Scheidung des Kupferoxyds vom Wismuthoxyd geschah mittelst kohlensaurem Ammoniak, wobei aber das gefällte Wismuthoxyd noch einmal in Salpetersäure aufgenommen und abermals durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen wurde.

Die Analyse ergab :

Cu	31,14
Bi	48,13
S	17,79
Fe	2,54
	99,60.

Setzt man voraus, dafs das Eisen nicht zur Zusammensetzung gehöre, sondern dafs das Mineral Kupferkies beigemengt enthalte, und berechnet man die Quantität des letztern nach der gefundenen Eisenmenge, so müssen, wenn als Formel des Kupferkieses $\dot{C}u + \ddot{F}e$ angenommen wird, 2,87 Kupfer und 2,54 Schwefel abgezogen werden; es blieben somit :

*) Rammelsberg, Handwörterbuch der Mineralogie, S. 378.

		auf 100 gerechnet
Cu	28,27	30,85
Bi	48,13	52,51
S	15,25	16,64
	91,65	100,00.

Aus diesen Zahlen entwickelt sich für dies Mineral wohl am ungezwungensten die Formel :

$$2\,\dot{C}u + \ddot{B}i,$$

welche in 100 Theilen verlangt :

Cu	30,58
Bi	50,14
S	19,28
	100,00.

Das Kupferwismutherz würde sich demnach von dem von Schneider*) analysirten Kupferwismuthglanz ($\dot{C}u + \ddot{B}i$) durch 1 Mol. Halb-Schwefelkupfer, welches ersteres mehr enthielte als das letztere, unterscheiden.

Da die Trennung von Wismuthoxyd und Kupferoxyd durch kohlensaures Ammoniak nicht genau ist, da ferner sowohl Wismuthoxyd als Kupferoxyd sich leicht durch Wasserstoff beim Erwärmen reduciren lassen, so war ich der Meinung, dafs die Bestimmung beider Metalle nach der Methode der indirecten Analyse sich genau ausführen lassen würde, indem man nur die gemeinschaftlich gewogenen Oxyde in einer Kugelröhre zu reduciren und aus dem Sauerstoffverlust die Quantität eines jeden zu berechnen hätte. Diese Methode versprach um so genauere Resultate, als die Atomgewichte des Kupfers und Wismuths so sehr verschieden sind. Die mit gewogenen Gemengen von Kupferoxyd und Wismuthoxyd angestellten Versuche bestätigten indessen diese Voraussetzungen nicht, da die Analysen Differenzen bis

*) Pogg. Annalen, XC, 166.

zu 3 pC. zeigten, wohl daher rührend, dafs das reducirte Wismuth schmilzt und hierbei einen kleinen Theil der nicht reducirten Oxyde einschliefst. Die Resultate wurden auch nicht besser, als ich die gewogenen Oxyde mit einer gröfsern Quantität von Glaspulver gemengt dem reducirenden Wasserstoffstrome aussetzte.

Ueber das Verhalten des Basaltes unter Einwirkung des Wassers und der atmosphärischen Luft;

von *August Bensch*.

Vor einigen Jahren liefs ich Basalt vom Hirschberg bei Grofsalmerode auf einer Reibplatte aus Porphyr mit Laufer vom gleichen Gestein mit Wasser möglichst fein reiben, um diesen Schlamm zum Glasiren der Backsteine zu verwenden. Der Schlamm blieb mehrere Monate in einem Becherglase mit Papier bedeckt stehen, wurde fest, ja so hart, dafs sehr starke Schläge mit dem Hammer nöthig wurden, um Stücke von der Masse abzutrennen. Der Bruch dieser Masse war dem des natürlichen Basaltes ähnlich; ein schwarzer Kern von wachsartigem Glanze war umgeben von einer etwas weniger dichten, grauen, aber dennoch sehr fest zusammenhängenden Masse. Längere Zeit der Luft ausgesetzt zeigt sich auf der Oberfläche des so veränderten Basaltes eine Efflorescenz von kohlensaurem Kali und können davon durch Wasser 1,8 pC. ausgezogen werden.

Das specifische Gewicht des angewandten natürlichen Basaltes wurde zu 2,887 befunden. Nach Auslaugen des löslichen Kalisalzes mittelst Wasser, nachherigem Trocknen an der Luft, bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfand, wurde der veränderte Basalt auf sein specifisches Gewicht

geprüft; es hatte der Kern 2,1588, die weniger dichte Schale 2,0423.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs hier eine Hydratbildung stattgefunden hat, und möchte diefs Verhalten des Basalts für den Geologen wohl von einigem Interesse seyn; die Darstellung von Gefäfsen aus fein gepulvertem Basalt würde eben so möglich seyn, als die Verwendung von Basaltpulver zur Bereitung hydraulischer Mörtel vortheilhaft seyn kann.

Ueber das Bleisesquioxyd;

von *S. Hausmann.*

Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Fresenius zu Wiesbaden.

Die noch nicht ganz aufser Zweifel gesetzte Existenz dieser von Winkelblech beschriebenen Oxydationsstufe des Bleies veranlafste mich, diesen Körper darzustellen und zu analysiren. Ich versetzte hierzu eine Lösung von Bleioxyd in Natronlauge mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron, wodurch die Flüssigkeit sich bald gelb färbte und nach einigen Minuten ein gelbrother Niederschlag entstand. Man kann solchen sogleich entstehen lassen, wenn man einen Ueberschufs des Fällungsmittels anwendet. Es würde diefs aber zur Folge haben, dafs der Niederschlag, nach kurzer Berührung mit der Flüssigkeit, durch höhere Oxydation sich dunkler und endlich ganz braun färbt; wie es überhaupt schwierig ist, bei zwei Fällungen einen nach dem Trocknen ganz gleich nüancirten Niederschlag zu gewinnen. Durch Trocknen bei 100° ist derselbe nicht wasserfrei zu erhalten, was mir auch nicht gelang durch anhaltendes Erwärmen

zwischen 140 und 150°, selbst bei Anwendung eines trocknen Luftstromes. Beim Stehen an der Luft zieht das Pulver leicht Kohlensäure an, ohne dabei seine Farbe zu ändern. Durch Salzsäure wird es sogleich, unter Entwickelung von Chlor, in Chlorblei verwandelt; die gelbgefärbte Lösung giebt, wenn das freie Chlor durch Kochen oder mittelst eines Luftstromes ausgetrieben ist, mit Alkalien nur einen geringen weifsen Niederschlag von Bleioxydhydrat.

Einen Alaun des Bleisesquioxyds konnte ich nicht erhalten, da beim Zusammentreffen mit Schwefelsäure, in welcher Form diese auch angewandt wurde, sofort Zersetzung des Sesquioxyds in Oxyd und Superoxyd eintrat.

Zur Analyse nahm ich ein kohlensäurefreies, bei 140° im Luftstrom getrocknetes Pulver, und bestimmte darin, durch Glühen in einer Kugelröhre im Luftstrom, Bleioxyd und Wasser direct, den entwichenen Sauerstoff aber aus dem Verluste.

1,1064 Grm. Substanz gaben 1,0616 Grm. PbO = 95,95 pC.
0,0135 „ Wasser = 1,22 „
0,0313 „ Sauerstoff = 2,83 „

Dieses Resultat bestätigt die von Winkelblech aufgestellte Formel Pb_2O_3, wenn man das Wasser als mechanisch anhängend betrachtet; — gäbe dagegen die Formel $3\,Pb_2O_3 + HO$, wenn das Wasser chemisch gebunden ist.

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
2 Pb	207,14	89,64	90,17
3 O	24	10,36	9,83
	231,14	100,00	100,00.

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
$3\,Pb_2O_3$	693,42	98,72	98,78
HO	9	1,28	1,22
	702,42	100,00	100,00.

Einfache und genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers;

von *E. de Haen.*

(Mitgetheilt von Prof. Dr. R. Fresenius.)

Bringt man zu der Auflösung eines Kupferoxydsalzes Jodkalium, so scheiden sich bekanntlich Kupferjodür und freies Jod aus, welches letztere in überschüssiger Jodkaliumsolution gelöst bleibt : $2\,(CuO,\ SO_3) + 2\,KJ = Cu_2J + 2\,(KO,\ SO_3) + J$.

Auf diese Thatsache gründet sich das von Hrn. de Haen in meinem Laboratorium ermittelte und bereits vielfach erprobte Verfahren, das Kupfer rasch und genau volumetrisch zu bestimmen. — Ermittelt man nämlich das ausgeschiedene Jod nach der Bunsen'schen Methode, so erfährt man, sobald man für 1 Aeq. Jod 2 Aeq. Kupfer in Rechnung bringt, die Menge des letzteren.

Bei der Ausführung verfährt man zweckmäfsig folgendermafsen. Man führt das Kupfer in schwefelsaure Oxydlösung über, welche am besten neutral ist, aber auch ohne allen Nachtheil eine mäfsige Menge freie Schwefelsäure enthalten kann. Diese Lösung verdünnt man in einem Mefskolben auf ein bestimmtes Volumen, so zwar, dafs 100 CC. etwa 1 bis 2 Grm. Kupferoxyd enthalten. Man bringt jetzt 10 bis 20 CC. der nach Bunsen's Vorschrift bereiteten Jodkaliumlösung (1 KJ in 10 Wasser) in ein geräumiges Becherglas, fügt 10 CC. der besagten Kupferlösung zu, mischt, setzt alsdann ungesäumt schweflige Säure zu und verfährt überhaupt nach Bunsen's Angaben (diese Annalen LXXXVI, 265). Freie Salpetersäure, auch freie Salzsäure und Essigsäure in der Kupferlösung, und natürlich auch Eisenoxyd und andere Jodkalium zersetzende Substanzen, sind zu vermeiden; auch nimmt

die Genauigkeit der Resultate ab, wenn man die mit Jodkalium vermischte Kupferlösung längere Zeit stehen läfst, bevor man die schweflige Säure zufügt. Vermeidet man diese Punkte, sowie den weiteren, dafs man die Lösungen nicht in sehr verdünntem Zustande mit einander mischt, so sind die Resultate höchst genau *).

Es bleibt übrig, die Versuche anzuführen, welche Herr de Haen ausführte, sowohl um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, als auch um die nachtheiligen Einflüsse kennen zu lernen, welche man bei ihrer Anwendung zu vermeiden hat.

1) 8,9185 Grm. reiner krystallisirter Kupfervitriol wurden mit Wasser zu 500 CC. gelöst.

a. 10 CC. dieser Lösung, enthaltend 0,1784 Vitriol, in 10 CC. Jodkaliumlösung eingetragen, setzten in Freiheit 0,0913 Grm. Jod, entsprechend 0,1794 Kupfervitriol = 100,5 pC.

b. 20 CC. derselben Lösung, enthaltend 0,35674 Vitriol, in 20 CC. Jodkaliumlösung eingetragen, setzten in Freiheit 0,01815 Grm. Jod, entsprechend 0,3567 Kupfervitriol = 99,98 pC.

2) 0,1845 Grm. Kupferdraht wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft, der Säureüberschufs gröfstentheils verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in überschüssige Jodkaliumlösung eingetragen. Erhalten freies Jod 0,3688 Grm., entsprechend 0,1842 Grm. Kupfer, gleich 99,89 pC.

---

*) Es scheint mir gewifs, dafs man mit Hülfe abgewogener Mengen reinen Kupfers oder abgemessener Mengen einer Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalte unter Anwendung der obigen Methode den Gehalt der Bunsen'schen Jodlösung eben so gut feststellen kann, als mit Hülfe von saurem chromsaurem Kali (diese Annalen LXXXVI, 279).

Ein weiterer Versuch mit demselben Kupferdraht lieferte 100,1 pC.

3) Messingdraht, in welchem die Gewichtsanalyse einen Gehalt von 67,34 pC. Kupfer nachgewiesen hatte, wurde gerade so behandelt, wie das metallische Kupfer in 2). Erhalten wurden bei dem ersten Versuche 67,3, bei dem zweiten 67,0 pC. Kupfer.

4) 2,114 Grm. Kupfervitriol wurden mit Wasser zu 100 CC. gelöst; 10 CC. enthielten somit 0,2114 Grm. Vitriol, und ergaben :

a. als die schweflige Säure ohne Säumen nach Abscheidung des Jods zugesetzt wurde . . . . . 0,2108 Grm.
b. als die schweflige Säure eine halbe Stunde nach Abscheidung des Jods zugesetzt wurde . . . . . 0,2134 „
c. als dieselbe erst zwei Stunden nach der Abscheidung zugesetzt wurde . . 0,2283 „
d. als 10 CC. Salzsäure von 1,11 spec. Gewicht zugesetzt wurden . . . . 0,2212 „
e. als 10 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zugesetzt wurden . . . . . 0,2108 „
f. als 5 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, dann Natronlauge bis alkalisch, endlich Essigsäure bis wieder sauer zugesetzt wurde . . . . . 0,2212 „
g. als 10 CC. Essigsäure von 1,04 spec. Gewicht zugesetzt wurde . . . 0,2222 „

R. Fresenius.

Directe volumetrische Bestimmung des Ferridcyans in seinen Verbindungen;

von *Ernst Lenfsen.*

(Mitgetheilt von Prof. Dr. R. Fresenius.)

Vor Kurzem (diese Annalen XC, 160) habe ich eine von Hrn. de Haen ermittelte Methode veröffentlicht zur Bestimmung des Ferrocyans in seinen Verbindungen. Wie daselbst gezeigt wurde, läfst sich dieselbe mit Leichtigkeit und Sicherheit auch zur Bestimmung der Ferridcyanverbindungen anwenden, indem man nur nöthig hat, diese zuvor mit Hülfe von Bleioxyd in Ferrocyanverbindungen überzuführen.

Im Nachstehenden theile ich nun ein in meinem Laboratorium von Hrn. Lenfsen ermitteltes Verfahren mit, welches das Ferridcyankalium und ähnliche Ferridcyanverbindungen direct, d. h. ohne vorhergegangene Reduction bestimmen läfst.

Es beruht dasselbe auf folgender Grundlage :

Ferridcyankalium und Jodkalium zersetzen sich einander nicht. Bringt man aber zu der ziemlich concentrirten Lösung beider (in verdünnten Flüssigkeiten erfolgt die Zersetzung nur unvollständig) starke Salzsäure, so entsteht Ferrocyanwasserstoffsäure und freies Jod, welches letztere in der freien Jodwasserstoffsäure gelöst bleibt. Die Zersetzung erfolgt nach dem Schema Cfdy, 3 H + JH = 2 (Cfy, 2 H) + J. — 1 Aeq. Jod = 126,88 entspricht somit 1 Aeq. Ferridcyankalium = 329,33.

Die Ausführung der Methode ist sehr einfach. Man bereitet sich eine Lösung der zu prüfenden Ferridcyanverbindung, z. B. des zu prüfenden käuflichen rothen Blutlaugensalzes, welche in 100 CC. 2 bis 4 Grm. des trockenen Salzes enthält, bringt 10 CC. derselben zu 10 CC. oder mehr

der Bunsen'schen Jodkaliumlösung (1 : 10), und fügt alsdann reine, von schwefliger Säure und Chlor freie, concentrirte Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz sich nicht mehr dunkler färbt. Man verdünnt unmittelbar darauf mit Wasser, fügt verdünnte schweflige Säure zu und verfährt überhaupt zur Bestimmung des freien Jods nach Bunsen's Methode. (Wird die Flüssigkeit nach Zusatz der schwefligen Säure nicht farblos, bleibt sie vielmehr gelblich, so ist dies ein Zeichen, dafs noch unreducirtes Ferridcyankalium vorhanden gewesen ist; man mufs daher den Versuch wiederholen und je nach Umständen mehr Salzsäure oder mehr Jodkalium zufügen.)

Folgende von Hrn. Lenssen ausgeführte Versuche belehren über den hinlänglich befriedigenden Grad der Genauigkeit, der sich bei diesem Verfahren erreichen läfst.

1) 0,3220 Grm. reines Ferridcyankalium setzten in Freiheit 0,12323 Grm. Jod, entsprechend 0,31985 Ferridcyankalium = 99,3 pC.

2) 0,1578 Grm. setzten in Freiheit 0,06187 Jod, entsprechend 0,16059 Ferridcyankalium = 101,7 pC.

3) 0,1805 Grm. setzten in Freiheit 0,0699 Jod, entsprechend 0,1844 Ferridcyankalium = 100,5 pC.

R. Fresenius.

Ueber das Phosphoroxychlorid;

von Dr. *W. Casselmann.*

(Vorläufige Notiz.)

Gelegentlich einiger Studien über die sogenannten Oxychloride habe ich die Beobachtung gemacht, dafs das Phosphoroxychlorid mit Zweifach-Chlorzinn eine wohl characteri-

sirte Verbindung eingeht. Dieselbe entsteht sofort als eine weifse Krystallmasse, wenn man beide Flüssigkeiten in einem geeigneten Verhältnifs zusammenbringt; und wenn eine der letzteren in gröfserem Ueberschufs vorhanden ist, schiefst die Verbindung in einzelnen gröfseren Krystallen daraus an. Sie zeichnet sich durch einen eigenthümlichen Geruch aus, und schmilzt bei 55° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, welche, wenn sie weit über den Schmelzpunkt erhitzt war, auch nach dem Erkalten auf die gewöhnliche Zimmertemperatur tagelang flüssig bleiben kann und dann plötzlich erstarrt. Eine künstliche Abkühlung durch Schnee und Salz bewirkt letzteres sogleich. Bei 180° siedet die Flüssigkeit und destillirt, wenn sie, sorgfältig vor dem Zutritt feuchter Luft geschützt war, vollständig und unverändert über. An der Luft raucht sie, zieht Wasser an, bildet damit zuerst Krystalle von wasserhaltigem Zweifach-Chlorzinn, und zerfliefst zu einer Lösung von Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und Phosphorsäure; eine gröfsere Wassermenge bewirkt einen Niederschlag von phosphorsaurem Zinnoxyd. Die Analysen haben für die Zusammensetzung die Formel $2\,SnCl_2 + PO_2Cl_3$ ergeben.

Läfst man in verschlossenen Gefäfsen Phosphoroxychlorid zu der Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ treten, so löst sich alles zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus welcher nach einiger Zeit die oben genannte Verbindung auskrystallisirt. Ueber den Krystallen bleibt eine gelbe Flüssigkeit stehen, welche vermuthlich Zweifach-Chlorschwefel ist. Beim Oeffnen der Gefäfse entweicht jedoch sofort Chlor und die gelbe Flüssigkeit scheidet alsdann beim Auflösen in Wasser Schwefel ab, ein Beweis, dafs sie eine niedrigere Chlorverbindung geworden ist.

Die geschilderten Eigenschaften der in Rede stehenden Substanz, namentlich ihr Verhalten in höherer Temperatur,

schliefsen die Muthmafsung, dafs sie etwa phosphorsaures Zinnoxyd fertig gebildet enthalte, aus, und aus diesem Grunde wird es nicht möglich seyn, die Berzelius'sche Ansicht über die Constitution der Oxychloride auf das Phosphoroxychlorid (nach welcher es eine Verbindung von Phosphorsäure mit Fünffach-Chlorphosphor seyn würde) anzuwenden. Im Gegentheil zeigt dasselbe in seinen Verbindungsverhältnissen vollkommen den Character electronegativer Chloride, und es könnte hieraus eine Stütze für die Ansicht Gerhardt's (diese Annalen LXXXVII, 57 u. f.) erwachsen, nach welcher es als ein Chlorid des Radicals PO_2, Phosphoryl, erscheint. Diese Hypothese würde in ihren Consequenzen auch zu der Annahme von Radicalen CrO_2, Chromyl, SO_2, Sulfuryl u. s. w. führen, und es läge dann bei letzterem der Fall vor, dafs ein und dieselbe Substanz gleichzeitig als Radical und als Sauerstoffsäure würde fungiren können, eine Ansicht, welche nach den heutigen Begriffen von Sauerstoffsäuren schwerlich ohne eine totale Revision des gesammten Systems der Chemie zur Geltung kommen dürfte.

Es ist dafs gewifs Grund genug, solche Theorieen nur mit grofser Vorsicht, und erst nachdem ihre Gültigkeit in möglichst vielen verschiedenartigen Fällen geprüft worden ist, anzunehmen.

Vergleicht man nun die oben gegebene Formel ($2\,SnCl_2 + PO_2Cl_3$) mit der eines Körpers, den ich vor zwei Jahren beschrieben habe: $2\,SnCl_2 + PCl_5$ (diese Annalen LXXXIII, 257), so wird aus der Aehnlichkeit beider sofort die Möglichkeit klar, das Phosphoroxychlorid als $P\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ d. h. als eine Substanz zu betrachten, welche Phosphor als Radical enthält, und aus dem Fünffach-Chlorphosphor durch Ersetzung von Cl_2 durch O_2 in einer Weise entstanden ist, dafs der Character der ursprünglichen Chlorverbindung, soweit er sich

in deren Verbindungsverhältnissen ausspricht, unverändert geblieben ist; — eine Ansicht, welcher ich mich vorläufig noch mehr zuneigen würde, als der von Gerhardt.

Wiesbaden, 16. Juli 1854.

Eine neue Fleischbrühe für Kranke;

von *Justus Liebig*.

Man nimmt zu einer Portion dieser Fleischbrühe ein halb Pfund Fleisch von einem frisch geschlachteten Thiere (Rind- oder Hühnerfleisch), hackt es fein, mischt es mit ein und ein achtel (1⅛) Pfund destillirtem Wasser, dem man vier Tropfen reine Salzsäure und ½ bis 1 Quentchen Kochsalz zugesetzt hat, gut durcheinander. Nach einer Stunde wird das Ganze auf ein kegelförmiges Haarsieb, wie man in allen Küchen hat, geworfen, und die Flüssigkeit ohne Anwendung von Druck oder Pressung abgeseiht. Den zuerst ablaufenden trüben Theil giefst man zurück, bis die Flüssigkeit ganz klar abfliefst. Auf den Fleischrückstand im Siebe schüttet man in kleinen Portionen ein halb Pfund destillirtes Wasser nach. Man erhält in dieser Weise etwa ein Pfund Flüssigkeit (kalten Fleischextract) von rother Farbe und angenehmem Fleischbrühgeschmack. Man läfst sie den Kranken *kalt* tassenweise nach Belieben nehmen. Sie darf nicht erhitzt werden, denn sie trübt sich in der Wärme und setzt ein dickes Gerinnsel von Fleischalbumin und Blutroth ab.

Die Erkrankung eines jungen achtzehnjährigen Mädchens in meinem Hause am Typhus gab Veranlassung zu dieser Zubereitung; sie wurde durch die Bemerkung meines Hausarztes (Dr. Pfeufer) hervorgerufen, dafs in einem gewissen Stadium dieser Krankheit die gröfste Schwierigkeit, die sich dem

Arzte darbiete, in der mangelhaften Verdauung liege, eine Folge des Zustandes der Eingeweide und noch aufserdem an dem Mangel an einem zur Blutbildung und Verdauung geeigneten Nahrungsmittel. In der gewöhnlichen, durch Kochen bereiteten Fleischbrühe fehlen in der That alle diejenigen Bestandtheile des Fleisches, die zur Bildung des Blutalbumins nothwendig sind, und das Eigelb, welches hinzugesetzt wird, ist sehr arm an diesen Stoffen, denn es enthält im Ganzen 82½ pC. Wasser und Fett und nur 17½ pC. an einer dem Eieralbumin gleichen oder sehr ähnlichen Substanz, und ob diese dem Fleischalbumin in seiner Ernährungsfähigkeit gleich steht, ist nach den Versuchen Magendie's zum Mindesten zweifelhaft. Aufser dem Fleischalbumin enthält die neue Fleischbrühe eine gewisse Menge Blutroth und darin eine weit gröfsere Menge des zur Bildung der Blutkörperchen nothwendiges Eisens, und zuletzt die verdauende Salzsäure.

Ein grofses Hindernifs für die Anwendung dieser Fleischbrühe im Sommer ist ihre Veränderlichkeit in warmem Wetter; sie geräth förmlich in Gährung, wie Zuckerwasser mit Hefe, ohne üblen Geruch anzunehmen; welcher Stoff hierzu Veranlassung giebt, ist sehr werth untersucht zu werden. Die Auslaugung des Fleisches mufs defshalb mit ganz kaltem Wasser an einem kühlen Orte vorgenommen werden. Eiswasser und äufsere Abkühlung mit Eis heben diese Schwierigkeit völlig. Vor Allem ist streng darauf zu achten, dafs das Fleisch frisch und nicht mehrere Tage alt genommen wird.

In dem hiesigen städtischen Hospitale ist diese Fleischbrühe in Anwendung und bereits in die Privatpraxis mehrerer der ausgezeichnetsten hiesigen Aerzte Münchens, wie der Herren Dr. Dr. v. Gietl und Pfeufer, übergegangen.

Ich würde vielleicht Anstand genommen haben, einer so einfachen Sache eine gröfsere Publicität zu geben, als sie

verdient, wenn mich nicht ein neuer und für meine Familie besonders wichtiger Fall von der grofsen Ernährungsfähigkeit dieser Suppe völlig überzeugt hätte, und es flofs daraus der natürliche Wunsch, dafs auch in weiteren Kreisen ihr Nutzen geprüft und andern Leidenden ihre wohlthätigen Wirkungen zu gut kommen möchten. Eine junge verheirathete Frau, welche in Folge einer Eierstockentzündung keine festen Speisen geniefsen konnte, wurde zwei Monate lang ausschliefslich und zwar bis zur vollkommenen Wiederherstellung ihrer Gesundheit damit erhalten; sie nahm in dieser Zeit an Fleisch und Kräften augenfällig zu. In der Regel nehmen die Patienten die Suppe ohne alles Widerstreben nur so lange sie krank sind; sobald sie andere Speisen geniefsen können, widersteht sie ihnen, was in der Farbe und vielleicht in dem schwachen Fleischgeruch liegen mag. Für Viele möchte es defshalb vielleicht von Nutzen sein, die Fleischbrühe durch stark gebrannten Zucker braun zu färben.

Ein Mittel zur Verbesserung und Entsäuerung des Roggenbrodes (Hausbrod, Commisbrod);

von *Demselben.*

Es ist bekannt, dafs der Kleber der Getreidearten im feuchten Zustande eine Veränderung erleidet; im frischen Zustande weich, elastisch und unlöslich im Wasser, verliert er diese Eigenschaften bei Berührung mit Wasser. Einige Tage unter Wasser aufbewahrt nimmt sein Volum allmälig ab, bis dafs er sich zuletzt zu einer trüben schleimigen Flüssigkeit löst, die mit Stärkmehl keinen Teig mehr bildet. Die Teigbildung des Mehls wird aber wesentlich bedingt durch die Fähig-

keit des Klebers, Wasser zu binden und dieses in den Zustand zu versetzen, in welchem es wie z. B. im thierischen Gewebe, im Fleisch und im coagulirten Eiweifs enthalten ist, in welchem das aufgesaugte Wasser trockene Körper nicht nässt. Eine ähnliche Veränderung wie im nassen Zustande erleidet der Getreidekleber beim Aufbewahren des Mehls, indem dieses, als eine in hohem Grade wasseranziehende Substanz, Wasser aus der Luft aufnimmt; nach und nach vermindert sich die teigbildende Eigenschaft des Mehls und die Beschaffenheit des daraus gebackenen Brodes. Nur durch künstliche Austrocknung und Abschlufs der Luft läfst sich dieser Verschlechterung vorbeugen. Bei Roggenmehl tritt diese Veränderung eben so rasch, vielleicht noch rascher ein, wie beim Waizenmehl.

Vor etwa 24 Jahren (siehe Kuhlmann, Ann. der Physik u. Chemie von Poggendorff Bd. XXI, S. 447) kam bei den belgischen Bäckern ein Mittel in Gebrauch, durch dessen Anwendung von Mehl, welches für sich ein schweres, nasses Brod geliefert haben würde, ein Brod von der Beschaffenheit wie von dem frischesten und besten Mehl gewonnen wurde. Dieses Mittel bestand in einem Zusatz von Kupfervitriol oder von Alaun zum Mehl.

Die Wirkung beider in der Brodbereitung beruht darauf, dafs sie mit dem im Wasser löslich gewordenen veränderten Kleber, in der Wärme, eine chemische Verbindung bilden, wodurch er alle seine vorherigen Eigenschaften wiedergewinnt, er wird wieder unlöslich und wasserbindend.

Die Beziehungen des Getreidekiebers zum Käsestoff, mit dem er so viele Eigenschaften gemein hat, veranlafsten mich zu einigen Versuchen, welche zum Zweck hatten, die beiden obengenannten, für die Gesundheit und den Ernährungswerth des Brods so schädlichen Substanzen durch ein an sich unschädliches Mittel von gleicher Wirkung zu ersetzen. Dieses

Mittel ist reines, kaltgesättigtes Kalkwasser. Wenn der zur Teigbildung bestimmte Theil des Mehls mit Kalkwasser angemacht, sodann der Sauerteig zugesetzt und der Teig sich selbst überlassen wird, so tritt die Gährung ein, ganz wie ohne das Kalkwasser. Wird zur gehörigen Zeit der Rest des Mehls dem gegohrenen Teige zugesetzt, die Laibe geformt und wie gewöhnlich gebacken, so erhält man ein schönes säurefreies, festes, elastisches, kleinblasiges, nicht wasserrandiges Brod, von vortrefflichem Geschmack, welches von allen, die es eine Zeitlang genossen, jedem andern vorgezogen wird.

Das Verhältnifs des Mehls zum Kalkwasser ist 19 : 5, d. h. zu 100 Pfund Mehl nimmt man 26 bis 27 Pfund oder Schoppen Kalkwasser. Diese Menge Kalkwasser reicht zur Teigbildung nicht hin, und es mufs natürlich im Verhältnifs gewöhnliches Wasser nach der Hand zugesetzt werden.

Da der saure Geschmack des Brodes sich verliert, so mufs der Salzzusatz beträchtlich vermehrt werden, um ihm die für den Gaumen gehörige Beschaffenheit zu geben.

Was den Kalkgehalt des Brodes betrifft, so weifs man, dafs 1 Pfund Kalk hinreicht, um mehr als 600 Pfund Kalkwasser zu bereiten; er beträgt in dem nach der angegebenen Vorschrift bereiteten Brode nahe so viel, als wie in einem dem Mehle gleichen Gewichte der Samen der Leguminosen enthalten ist.

Es kann als eine durch Erfahrung und Versuche ausgemittelte physiologische Wahrheit angesehen werden, dafs dem Mehl der Getreidearten die volle Ernährungsfähigkeit abgeht, und es scheint nach allem, was wir darüber wissen, der Grund in dem Mangel des zur Knochenbildung unentbehrlichen Kalks zu liegen. Phosphorsäure enthalten die Samen der Getreidearten in hinreichender Menge, aber sie enthalten weit weniger Kalk, als die Hülsenfrüchte. Dieser Umstand

erklärt vielleicht manche Krankheitserscheinungen, die man bei Kindern auf dem Lande oder in Gefängnissen wahrnimmt, wenn die Nahrung vorzüglich in Brod besteht, und in dieser besonderen Beziehung möchte diese Anwendung des Kalkwassers von Seiten der Aerzte einige Aufmerksamkeit verdienen.

Die Ausgiebigkeit des Mehls an Brod wird wahrscheinlich in Folge einer stärkeren Wasserbindung vermehrt. Auf 19 Pfund Mehl ohne Kalkwasser wurden in meiner Haushaltung selten über 24½ Pfund Brod erhalten; mit 5 Pfund Kalkwasser verbacken liefert dieselbe Menge Mehl 26 Pfund 12 Loth bis 26 Pfund 20 Loth gut ausgebackenes Brod. Da nun nach Heeren's Bestimmungen die gleiche Menge Mehl nur 25 Pfund 8,2 Loth Brod liefert, so scheint mir die Gewichtsvermehrung durch die Anwendung des Kalkwassers unzweifelhaft zu seyn.

Analyse der Meteoreisen von Toluca und vom Cap der guten Hoffnung;

von Dr. *E. Uricoechea* aus Bogotá.

1) *Eisen von Toluca.*

Nach Partsch *) ist dieses Eisen seit 1784 bekannt und stammt von Xiquigilco, nördlich von Toluca, in Mexico. Vor einigen Jahren ist ein gröfseres Stück von Hrn. Stein aus Darmstadt nach Europa gebracht worden. Durch Liebig's

*) Die Meteoriten, etc.

Vermittelung erhielt Prof. Wöhler von diesem Stück mehrere Fragmente, zusammen 10½ Loth schwer. Sie sind ausgezeichnet durch die schönen Figuren, die beim Aetzen darauf zum Vorschein kommen und die alle die Eigenthümlichkeit zeigen, wie sie Partsch z. B. beim Meteoreisen von Elbogen beschrieben hat. An der etwas oxydirten natürlichen Oberfläche enthält es, ähnlich wie das Eisen von Arva, ziemlich grofse Blätter von metallglänzendem, gelblich-weifsem Phosphor-Nickeleisen; auch bemerkt man hier und da einzelne Partieen von graulichgelbem Schwefeleisen eingewachsen.

Da von diesem Eisen nur eine Analyse bekannt und diese offenbar unvollständig ist, nämlich die von Berthier*), welcher nur den Eisen- und Nickelgehalt bestimmte, so habe ich, auf den Wunsch des Prof. Wöhler, eine neue Analyse davon gemacht und habe dazu die Spähne verwendet, die bei dem Abschneiden der oben erwähnten Stücke abgefallen waren. Zur Entfernung des Oels, womit die Säge eingeschmiert war, wurden sie mit Aether behandelt. Ich halte es für überflüssig, die Analyse näher zu beschreiben, da ich denselben Gang befolgte, den Prof. Wöhler bei der Analyse des Meteoreisens von Rasgata **) beschrieben hat, und will mich nur auf die Angabe der erhaltenen Resultate beschränken.

Die zur Analyse angewandte Eisenmenge betrug 5,1334 Gramm. Der bei der Auflösung in Salzsäure sich entwickelnde Wasserstoff roch deutlich nach Schwefelwasserstoff und bildete in Bleilösung einen schwachen Niederschlag von schwarzem Schwefelblei.

*) Annales des mines, sér. 1, T. II, p. 337.

**) Diese Annalen LXXXII, 243.

Nach der völligen Erschöpfung mit der Säure, dem Auswaschen und Trocknen wurden 0,211 Grm. oder 4,11 pC. schwarzer, unlöslicher Rückstand erhalten.

Bei 80facher Vergrößerung betrachtet zeigte dieser Rückstand eine ähnliche Beschaffenheit wie der, welchen Prof. Wöhler aus dem Eisen von Rasgata erhielt. Er bestand 1) aus metallglänzenden, krystallinischen Theilchen, die vom Magnet gezogen wurden und Phosphor-Nickeleisen waren. Sie machten die größte Menge aus. 2) Aus Körnern von einem milchweißen, 3) aus Körnern von einem wasserhellen, stark glasglänzenden, 4) aus Körnern von einem braungelben, olivinähnlichen, 5) aus einem einzelnen Korn von einem rubinrothen Mineral, das auch schon von Wöhler in diesem Eisen bei einer unvollendet gelassenen Analyse beobachtet worden war *), und endlich 6) aus einem durchsichtigen himmelblauen Mineral, das krystallisirt zu seyn schien und wie der Zirkon vom Vesuv aussah. Ein ähnliches blaues Mineral hat bekanntlich Wöhler in dem Eisen von Rasgata gefunden und mit Saphir verglichen.

Bei der Behandlung mit Königswasser ergab es sich, daſs diese 4,11 Rückstand aus 2,99 Phosphor-Nickeleisen und 1,11 unlöslichen Mineralien (0,1535 Grm. an Gewicht) bestanden, von denen die farblosen Körner zum Theil vielleicht zufällig hineingekommene Sandkörner gewesen seyn mögen.

Durch Sättigen der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff wurde eine kleine Menge eines gelblichen Niederschlags erhalten, der entschieden auf Kupfer und Zinn reagirte.

In 100 Theilen des ganzen Eisens wurden gefunden:

*) a. a. O. S. 245, Note.

Eisen	90,40
Nickel	5,02
Kobalt	0,04
Phosphor-Nickeleisen	2,99
Phosphor	0,16
Mineralien	1,11
Kupfer, Zinn, Mangan, Schwefel	Spuren
	99,72.

Berthier hatte in dem von ihm untersuchten Eisen 8,62 Nickel und 91,38 Eisen gefunden.

2) *Eisen vom Cap.*

In der angeführten Schrift von Partsch Seite 131 findet man die näheren Angaben über dieses Eisen. Beim Aetzen zeigt es nicht die gewöhnlichen Figuren. Es ist bereits von Wehrle analysirt worden *), dessen analytisches Resultat ich neben das folgende, von mir erhaltene stellen will, mit dem Bemerken, dafs ich kein compactes Stück Eisen zur Verfügung hatte, sondern nur Feilspähne, die aus Blumenbach's Sammlung stammten. Sie wogen 2,4923 Gramm und hinterliefsen 0,95 pC. in Salzsäure unlöslichen Rückstand, der aus farblosen und braungelben Körnchen bestand.

	Uricoechea	Wehrle
Eisen	81,20	85,609
Nickel	15,09	12,275
Kobalt	2,56	0,887
Phosphor	0,09	—
Unlöslicher Rückstand	0,95	—
Kupfer, Zinn, Schwefel	Spuren	—
	99,89	98,770.

*) Clark, on metallic meteorites. Göttingen 1853.

Es ist auffallend, dafs dieses an Nickel und Kobalt so reiche Eisen keine oder nur undeutliche Figuren giebt. Es verhält sich darin ähnlich dem Meteoreisen von Green County, Tennessee, welches nach Clark's Analyse *) 17 pC. Nickel und 2 pC. Kobalt enthält und ebenfalls keine Figuren zeigt. Die Figuren scheinen mit einem gröfseren Gehalt an Phosphor in Zusammenhang zu stehen.

Ueber einige Verbindungen der Eisenblausäure mit Aethyl;

von *H. L. Buff* in London.

Um den Aether der Eisenblausäure darzustellen, wurde in eine Lösung der Säure in Weingeist Salzsäuregas geleitet, so lange noch Absorption derselben stattfand. Wegen starker Wärmeentwickelung mufs hierbei die Lösung in ein Kältegemisch gestellt werden. Nach dem Erkalten setzte sich eine grofse Menge fast farbloser Krystalle ab. Sie wurden vom Flüssigen getrennt, zwischen Papier getrocknet und dann über gebranntem Kalk von der anhängenden Feuchtigkeit und Salzsäure weiter befreit.

An der Luft zersetzen sich die Krystalle leicht und bläuen sich, indem sich Eisencyanür abscheidet. Auch über Kalk zersetzen sie sich, weshalb mit grofser Vorsicht der Punkt wahrgenommen werden mufs, an dem sie trocken sind und vom Kalke entfernt werden müssen. Es zeigte sich, dafs die vollständig trockenen Krystalle Chlor enthielten.

0,438 Grm. gaben 0,224 Chlorsilber.

0,686 Grm. gaben 0,095 Eisenoxyd.

*) Diese Annalen LXXXII, 367.

0,677 Grm. gaben 0,926 Kohlensäure und 0,4425 Wasser.

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet	
C	37,303	18	108	38,230
H	7,262	21	21	7,419
O	—	6	48	16,991
N	—	3	42	14,867
Fe	9,693	1	28	9,911
Cl	12,651	1	35,5	12,566
			282,5	99,984.

Hiernach ergiebt sich, dafs die Krystalle eine Verbindung von Ferrocyanäthyl und Chloräthyl nebst Wasser sind.

Cfy 2 Ae + ClAe + 6 aq.

Wird sie nicht rechtzeitig dem Einflusse des gebrannten Kalkes entzogen, so verliert sie die sechs Aequivalente Krystallwasser und bleibt die Verbindung Cfy 2 Ae + Cl Ae zurück.

0,566 Grm. der entwässerten Substanz gaben 0,102 Eisenoxyd.

	Berechnet		Gefunden
3 N	42	18,386	
Fe	28	12,253	12,614
18 C	108	47,262	
15 H	15	6,564	
Cl	35,5	15,535	
	228,5	100,000.	

Wird diese Verbindung mit Ammoniak versetzt, so bildet sich das von Bunsen dargestellte Ferrocyanammonium-Chlorammonium Cfy 2 NH_4 + $ClNH_4$.

Eine Lösung in wenig Alkohol läfst bei Zusatz von Aether weifse perlmutterglänzende Krystallschüppchen fallen. Diese zwischen Papier und dann mit sehr grofser Vorsicht über gebranntem Kalk getrocknet waren chlorfrei und gaben:

0,667 Grm. 0,125 Eisenoxyd, und 0,4455 Grm. 0,665 Kohlensäure und 0,254 Wasser.

Gefunden	Aequivalente	Berechnet	
C 40,709	14	84	38,530
H 6,334	16	16	7,339
O —	6	48	22,018
N —	3	42	19,266
Fe 13,118	1	28	12,844
		218	99,997.

Diese Zahlen entsprechen dem Ferrocyanäthyl und 6 Aequivalenten Wasser Cfy 2 Ae + 6 aq.

Auch diese Verbindung verliert ihr Wasser beim längern Stehen über Kalk, und bleibt das wasserfreie Ferrocyanäthyl Cfy 2 Ae zurück.

0,388 Grm. gaben 0,101 Eisenoxyd.

Gefunden		Berechnet	
3 N		42	25,610
Fe	18,222	28	17,072
14 C		84	51,221
10 H		10	6,097
		164	100,000.

Wie schon erwähnt, zersetzen sich die Verbindungen leicht, und rührt von dem immer mehr oder weniger sich gebildeten Eisencyanür der zu hohe Gehalt an Eisen her.

Methyl- und Amylalkohol scheinen sich so wie der Weingeist zu verhalten.

Wird Salzsäuregas in ein Gemisch von Ferridcyankalium und Alkohol geleitet, so findet unter sehr starker Erwärmung eine Aufnahme desselben statt, und war das Gemisch bei dem Einleiten der Salzsäure gut abgekühlt, so scheidet sich beim vollständigen Erkalten der warm filtrirten Lösung eine grofse Menge eines krystallinischen, chlorhaltigen, sehr leicht zersetzbaren Körpers ab. Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht ausgeführt.

Ueber das sogenannte Fraxinin;

von *J. Stenhouse.*

Es findet sich in vielen Lehrbüchern der Chemie Löwig's und Liebig's, auf die Angabe von Keller, Herberger

und Buchner mitgetheilt, dafs die Rinde der gewöhnlichen Esche (Fraxinus excelsior) einen neutralen krystallisirbaren bitteren Stoff enthalte. Die Art der Darstellung dieses eigenthümlichen Stoffes, des Fraxinins, ist nach denselben wie folgt. Ein Auszug der Rinde wird, so lange noch ein Niederschlag fällt, zuerst mit neutralem, dann mit basischem essigsaurem Bleioxyd versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, die klare Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und durch Filtration vom Blei befreit. Nach dem Eindicken und Stehenlassen während einiger Tage an einem kalten Orte scheiden sich dann die Krystalle von Fraxinin ab.

Ich behandelte 3 Pfund Eschenrinde ganz in der Art, wie angegeben.

Die aus der wässerigen Lösung erhaltenen unreinen Krystalle wurden zwischen Papier getrocknet und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Nachdem sie farblos geworden waren, hatten sie ihren bitteren Geschmack verloren und einen süfsen angenommen. Sie hatten ganz den Charakter des Mannits und gaben bei der Verbrennung folgende Resultate:

0,273 Grm der Substanz im Wasserbade getrocknet gaben 0,194 Wasser und 0,389 Kohlensäure.

	Mannit	berechnet	gefunden
C	12	39,5	38,897
H	14	7,7	7,882
O	12	52,8	—

Der Fraxinin genannte Körper ist also nur Mannit, und mufs der bittere Geschmack durch anhängende Unreinigkeiten verursacht seyn *).

*) Vgl. Rochleder und Schwarz, diese Annalen LXXXVII, 198. D. R.

Ausgegeben den 11. September 1854.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCI. Bandes drittes Heft.

Zur Theorie der Constitution organischer Verbindungen;

von *Heinrich Will.*

In dem gegenwärtigen Augenblick, wo die Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen in bestimmteren Umrissen sich zu gestalten beginnen und wo das in fast überquellenden Massen angehäufte thatsächliche Material zu einer sorgfältigen Sichtung nach einem bestimmten System drängt, mag es nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenn in den nachstehenden Zeilen der Versuch gewagt wird, diejenigen Punkte, in welchen die verschiedenen Auffassungsweisen über die Lagerung oder Stellung der Moleküle in einer organischen Verbindung auseinanderlaufen und die man als die Richtpunkte für ein zu wählendes System bezeichnen kann, einer näheren Besprechung zu unterwerfen.

Die Ansichten, man kann jetzt wohl sagen sämmtlicher Chemiker, sind in dem wichtigen Punkte übereinstimmend, dafs in den organischen Verbindungen zwei oder mehrere Elemente zu Atomcomplexen inniger vereinigt vorhanden sind, welche Atomcomplexe in der Verbindung fungiren wie ein Element, welche sich aus einer Verbindung in eine andere

übertragen lassen, welche Elemente in Verbindungen ersetzen und vertreten nach Aequivalenten, nach bestimmten Gewichts- wie Raumverhältnissen. Man ist übereingekommen, diese Atomcomplexe Radicale zu nennen, man könnte sie auch als zusammengesetzte Elemente bezeichnen, sie sind es in der That. Ihre Existenz ist als erwiesen zu betrachten, selbst wenn es nie gelingen sollte, diese Atomcomplexe aus einer Verbindung abzuscheiden, begabt mit den physikalischen oder chemischen Eigenschaften, welche man ihnen zuschreiben muſs, so lange sie *Bestandtheile* einer Verbindung sind; abgeschieden aus einer Verbindung können sie selbst wieder als Verbindungen sich verhalten. Der Ausspruch Liebig's, daſs die organische Chemie die „Chemie der zusammengesetzten Radicale" sey, ist zur Wahrheit geworden, unbezweifelt jetzt selbst von den Chemikern, welche diesen Satz am hartnäckigsten bekämpften.

Wir müssen von diesen Radicalen annehmen — als eben so wichtige Function, wie die ihrer Fähigkeit der Vertretung eines einfachen Elements nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, daſs sie, in eine Verbindung eingeführt, das ersetzte einfache Element auch nach bestimmten Raumverhältnissen vertreten, daſs sie in der Verbindung auch den äquivalenten Raum desjenigen Elementes einnehmen, welches gleichsam ihr Vorbild ist.

Wenn wir sehen, daſs sich das Radical Cyan, gerade so wie die Elemente Chlor, Brom oder Jod, mit Wasserstoff Volum für Volum ohne Verdichtung vereinigt und daſs diesen Verbindungen das Cyan, wie das Chlor, Brom oder Jod wieder entzogen werden kann, mit Rücklassung des Wasserstoffs, welcher nun nur das halbe Volum der Verbindung einnimmt, so müssen wir schlieſsen, daſs das Cyan in der Wasserstoffverbindung auch den nämlichen Raum einnimmt, wie das Chlor u. s. w. in ihren entsprechenden Ver-

bindungen. Ein Aequivalent Chlor-, Brom-, Jod- oder Cyanäthyl nimmt in Dampfgestalt genau denselben Raum ein, wie ein Aequivalent der Wasserstoffverbindungen dieser Haloïde; wir müssen annehmen, dafs der Raum, welchen das Alkoholradical in diesen flüchtigen Verbindungen erfüllt, derselbe ist, welchen der Wasserstoff, das Vorbild der Alkoholradicale, in den Wasserstoffsäuren erfüllt.

Ameisensäure und ihre Wiederholungen von der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ erfüllen als Dämpfe bei äquivalenten Mengen gleiche Räume; wir wissen, dafs das höhere Glied dieser Säurereihe sich von dem unmittelbar vorhergehenden in der Constitution einfach nur darin unterscheidet, dafs ein Theil des Wasserstoffs des Anfangsgliedes substituirt ist durch ein um eine Stufe höheres Alkoholradical. Da das Volum der Verbindung in Dampfform sich nicht ändert mit dem durch das eintretende Radical veränderten Atomgewicht, so sind wir berechtigt, zu schliefsen, dafs dieses Radical in der neuen Verbindung auch genau denselben Raum erfüllt, den der Wasserstoff inne hatte, dessen Stellvertreter im eigentlichen Sinne des Worts das Radical geworden ist. Die gleiche Anschauungsweise gilt für homologe Reihen von Kohlenwasserstoffen, für die Alkohole, für die Aldehyde, die Acetone, so wie auch für homologe flüchtige Basen; für die Aether und die Gerhardt'schen wasserfreien Säuren ist die Gültigkeit derselben allein noch streitig.

Dem gleichen Verhältnifs in Betreff der Raumerfüllung begegnen wir, wie bei den Muttersubstanzen, so auch bei den substituirten Modificationen. Das Benzol, $C_{12}H_6$, nimmt in Dampfform den gleichen Raum ein, wie das Aequivalent des Nitrobenzols $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$; Essigsäure und Chloressigsäure zeigen gleiche Condensation ihrer constituirenden Elemente, und welche Stellung der Atome in diesen beiden Säuren man

auch annehmen mag, die Thatsache, dafs durch das Eintreten des Chlors weder physikalisch noch chemisch die wesentlichen Eigenschaften der Muttersubstanz geändert wurden, und dafs unter Rückbildung von Essigsäure das Chlor wieder durch Wasserstoff ersetzt werden kann, diese Thatsache ist beweisend, dafs Chlor und der durch dasselbe vertretbare Wasserstoff in der Verbindung gleiche Räume erfüllen und gleiche Stellung einnehmen müssen. Die Substitution in diesem Sinn wird wohl kaum mehr in Abrede gestellt; nur über die *ursprüngliche* Stellung oder Anordnung der Moleküle herrschen verschiedene Ansichten.

Wirft man einen Blick auf die Formeln der Tausende von organischen Verbindungen, welche man als genauer untersuchte bezeichnen kann und über deren Aequivalent namentlich kein Zweifel mehr herrscht, so wird man darunter keine einzige finden, welche in ihrem Aequivalent eine unpaare Anzahl von Kohlenstoffatomen (C = 6 oder O = 8) enthält; bei jeder erneuten Untersuchung solcher Verbindungen, welchen man bis jetzt Formeln mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen beilegte, verwandelte sich diese Zahl in eine paare *).

Wir müssen hierin, ohne Rücksicht auf die Ursache, eine Regelmäfsigkeit, ein empirisches Gesetz erkennen, dessen unmittelbarer und einfachster Ausdruck der ist, dafs bei Bildung oder Zersetzung organischer Verbindungen auf natürlichem oder künstlichem Wege stets eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen in Bewegung gesetzt werden, wenn man das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 6, also O = 8 setzt. Es ist nur eine andere Form des Ausdrucks für dieses Gesetz, dafs die zur Bildung der organischen Verbindungen in der Pflanze verwendete, oder die bei der Zersetzung von

*) Ich erinnere nur an das Salicin, Chinon, Harmalin, Coniin, Thebain, Narcein u. s. w., u. s. w.

organischen Verbindungen, sey es im thierischen Organismus oder aufserhalb desselben, auftretende Kohlensäure stets in einer der Formel $C_2O_4 = 44$ entsprechenden Gewichtsmenge oder einem Multiplum derselben entsprechen mufs, und nicht dem gewöhnlich angenommenen Aequivalent der Kohlensäure $CO_2 = 22$. Das Statthaben dieser Regelmäfsigkeit ist gegenwärtig so allgemein anerkannt, dafs eine weitere Begründung unnöthig erscheint; man weifs, dafs die Ausnahmen von dieser Regelmäfsigkeit, wie man sie etwa in den Formeln der Gallussäure, Krokonsäure, Citraconsäure und ähnlicher erkennen möchte, sich durch die mehrbasische Natur dieser Verbindungen als nur scheinbare gestaltet haben.

So wie man es nun als eine Regelmäfsigkeit, als eine Thatsache betrachten mufs, dafs eine jede organische Verbindung in ihrem Aequivalent eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält und dafs folglich bei ihrem Entstehen aus Kohlensäure oder ihrem Zerfallen in Kohlensäure die letztere stets mit dem Wirkungswerth = 44 auftritt, so mufs man es auch als eine Regelmäfsigkeit betrachten, dafs, wenn eine organische Verbindung Sauerstoff (oder Schwefel) z. B. in der Form ihrer Wasserstoffverbindung verliert oder assimilirt, diese Wasserstoffverbindung dabei nicht mit einem Wirkungswerth auftritt, welcher ausdrückbar ist durch das bis jetzt gebräuchliche Aequivalent (HO = 9, HS = 17), sondern durch das doppelte ($H_2O_2 = 18$, $H_2S_2 = 34$), oder durch ein Multiplum dieser letzteren.

Da das Statthaben dieser Regelmäfsigkeit weniger allgemein angenommen ist und gerade die Familien organischer Verbindungen von streitiger Constitution als dieser Regelmäfsigkeit nicht folgend betrachtet werden, so mag eine nähere Begründung durch Beispiele nicht überflüssig erscheinen.

Alle Alkohole nehmen bei ihrem Uebergang in einen Aldehyd 2 Moleküle Sauerstoff (O = 8) auf; das austretende

Wasser hat den Wirkungswerth $H_2O_2 = 18$. Ebenso nehmen alle Aldehyde bei ihrem Uebergang in eine (einbasische) Säure 2 Molekule Sauerstoff auf.

$$\overbrace{C_{2n}H_{2n+2}O_2}^{\text{Alkohol}} + O_2 = H_2O_2 + \overbrace{C_{2n}H_{2n}O_2}^{\text{Aldehyd}}$$
4 Vol. 4 Vol. 4 Vol.

$$\overbrace{C_{2n}H_{2n}O_2}^{\text{Aldehyd}} + O_2 = \overbrace{C_{2n}H_{2n}O_4}^{\text{Säure}}$$
4 Vol. 4 Vol.

Alle Alkohole gehen durch Entziehung ihres Sauerstoffs in einen Kohlenwasserstoff $C_{2n}H_{2n}$ über, der gleiches Volum wie das ausgeschiedene Wasser hat:

$$C_{2n}H_{2n+2}O_2 = H_2O_2 + C_{2n}H_{2n}$$
4 Vol. 4 Vol. 4 Vol.

Bei der Verwandlung aller Alkohole in einen zusammengesetzten Aether durch eine einbasische Säure tritt H_2O_2 aus:

$$\overbrace{C_{2n}H_{2n+2}O_2}^{\text{Alkohol}} + \overbrace{C_{2n}H_{2n}O_4}^{\text{Säure}} = H_2O_2 + \overbrace{C_{2n}H_{2n}O_4}^{\text{zus. Aether}}$$
4 Vol. 4 Vol. 4 Vol. 4 Vol.

Das nämliche Verhältnifs findet statt bei dem Uebergang eines Alkohols in die Chlor-, Brom-Jod-Verbindung des Alkoholradicals:

$$C_{2n}H_{2n+2}O_2 + HCl = C_{2n}H_{2n+1}Cl + H_2O_2$$
4 Vol. 4 Vol. 4 Vol. 4 Vol.

Alle einbasischen organischen Säuren zerfallen, mit einem Ueberschufs alkalischer Base erhitzt, in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff:

$$C_{2n}H_{2n}O_4 = C_2O_4 + C_{2n}H_{2n+2}$$
4 Vol. 4 Vol. 4 Vol.

Die nämlichen Säuren liefern, in den neutralen Salzen erhitzt, ein Aceton (Keton) Wasser und Kohlensäure:

$$2\,\overbrace{C_{2n}H_{2n}O_4}^{\text{Säure}} = \overbrace{C_{2n}H_{2n}O_2}^{\text{Keton}} + H_2O_2 + C_2O_4$$
8 Vol. 4 Vol. 4 Vol. 4 Vol.

Das Amid einer einbasischen Säure unterscheidet sich von dem neutralen Ammoniumsalz der nämlichen Säure durch einen Mindergehalt von H_2O_2, das Nitril durch einen Mindergehalt von H_4O_4:

$$\overbrace{C_{2n}H_{2n-1}(NH_4)O_4}^{\text{Ammoniumsalz}} = H_2O_2 + \overbrace{C_{2n}H_{2n-1}(NH_2)O_2}^{\text{Amid}}.$$

$$\overbrace{C_{2n}H_{2n-1}(NH_4)O_4}^{\text{Ammoniumsalz}} = H_4O_4 + \overbrace{C_{2n}H_{2n-1}N}^{\text{Nitril}}.$$

Eine mehrbasische organische Säure verliert beim Erhitzen stets C_2O_4 oder C_4O_8 oder H_2O_2, H_4O_4, H_6O_6. Derselben Regelmäfsigkeit in dem Wirkungswerth der austretenden Wassermoleküle begegnen wir beim Uebergang einer mehrbasischen Säure in eine Aethersäure oder einen neutralen Aether, in eine Aminsäure, ein Amid oder ein Imid; oder bei der Spaltung des Zuckers wie jeder anderen gährungsfähigen organischen Verbindung durch ein Ferment. Bei der Bildung eines Fetts aus einer Säure und dem mehrbasischen Alkohol Glycerin werden stets 2, 4 oder 6 Aeq. Wasser abgeschieden, bei der Verseifung wieder aufgenommen. Es liegt auf der Hand, dafs dieses Verhältnifs kein anderes seyn kann, wenn man es als Regelmäfsigkeit anerkennt, dafs in dem Aequivalent einer organischen Verbindung keine unpaare Anzahl von Sauerstoffatomen (O = 8) vorhanden ist, wenn man mit anderen Worten dem Sauerstoffmolekül, wie es in organischen Verbindungen auftritt, den relativen Wirkungswerth = 16 und dem Kohlenstoffmolekül den relativen Wirkungswerth = 12 giebt.

Was für den Sauerstoff gilt, mufs auch für den Schwefel (Selen und Tellur) gelten; wir kennen keine organische Verbindung von sicher ermitteltem Aequivalent mit unpaarer Zahl von Schwefelatomen.

Die den Alkoholen, den Aldehyden und einbasischen Säuren correspondirenden Verbindungen enthalten an der

Stelle von 2 At. Sauerstoff 2 At. Schwefel; das Schwefelmolekül ($S_2 = 32$) ist eben so untheilbar als das Sauerstoffmolekül ($O = 16$).

Senföl spaltet sich bei Gegenwart von Wasser und einem Metalloxyd in Sinapolin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff:

$$\overbrace{2\ C_8H_5NS_2}^{\text{Senföl}} + H_6O_6 = \overbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}^{\text{Sinapolin}} + C_2O_4 + H_4S_4.$$

Thiosinamin zerfällt in Sinamin und Schwefelwasserstoff:

$$C_8H_8N_2S_2 = C_8H_8N_2 + H_2S_2.$$

Es ist gewifs keine Zufälligkeit, dafs in dem letzteren Fall, wo nur Schwefel und Wasserstoff von der Verbindung sich trennt, das Aequivalent der Verbindung in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt auf derselben Stufe bleibt, während im ersteren Fall, wo Schwefel und Kohlenstoff im Verhältnifs von $C_2 : S_4$ austreten, das Aequivalent der Verbindung auf C_{14}, auf eine paare Zahl von Kohlenstoffatomen sich erhöht. Man mufs es eben so als eine in der Untheilbarkeit des Kohlenstoff- und Sauerstoffmoleküls begründete Nothwendigkeit erklären, wenn aus 2 At. einer Säure $C_{2n}H_{2n}O_4$ ein Keton $C_{2n}H_{2n}O_2$ entsteht.

Wer die Formeln organischer Verbindungen, wie sie insbesondere aus den in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen hervorgegangen sind, in dieser Hinsicht einer näheren und unbefangenen Betrachtung unterwirft, dem wird es nicht verborgen bleiben, wie nach und nach die Zahl der Fälle, welche sich dieser Regelmäfsigkeit nicht unterordnen, stets kleiner und kleiner wird; sie werden vollkommen verschwinden, und keinem Chemiker kann es entgangen seyn, wie das Festhalten an dieser, von Gerhardt und Laurent zuerst erkannten Regelmäfsigkeit in den Händen dieser beiden Chemiker und in denen Strecker's ein Instrument von grofser Tragweite war, mit dessen Hülfe die Möglichkeit ge-

geben war, die organischen Verbindungen systématisch zu ordnen.

So wenig man nun die Existenz dieser Regelmäfsigkeiten in dem *Gewicht* der Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Schwefeltheilchen, welche bei Bildung oder Zersetzung organischer Verbindungen Antheil nehmen, in Zweifel ziehen kann, so wenig darf man das geistige Auge vor den Consequenzen schliefsen, welche sich unmittelbar in Beziehung auf das Volum der vorhandenen oder entstehenden Verbindungen daraus ergeben.

Der Heerd der Bildung organischer Verbindungen ist die Pflanzenzelle; in ihr entstehen aus drei überall in leicht beweglicher Form verbreiteten, neutral, sauer und alkalisch reagirenden, alle nothwendigen Elemente enthaltenden Verbindungen — dem Wasser, der Kohlensäure und dem Ammoniak — die zahlreichen organischen Verbindungen, welchen wir in der Pflanze begegnen und welche ihrerseits das Material abgeben zur Hervorbringung einer noch gröfseren Anzahl derselben. Wenn die Zahl der natürlich vorkommenden organischen Verbindungen sich unter den Händen des Chemikers um viele hundertmale vergröfsert hat, so sehen wir jetzt im Geiste die Möglichkeit ihrer Vermehrung um viele tausendmal voraus.

Die eben hervorgehobene Regelmäfsigkeit in dem *Gewicht* der Kohlenstoff- und Sauerstofftheilchen in den organischen Verbindungen macht es, wie schon erwähnt, gleichsam zur Bedingung, dafs zur Bildung dieser letzteren ein Gewicht Kohlensäure und ein Gewicht Wasser beitragen mufs, welches mindestens der Formel $C_2O_4 = 44$ oder $H_2O_2 = 18$ entspricht. Gleichgültig nun, ob man annimmt, es seyen diese Gewichte die einfachen Aequivalente, oder sie drückten zwei Aequivalente Kohlensäure ($2\,CO_2$), zwei Aequivalente Wasser ($2\,HO$) aus, die Thatsache springt vor Allem in die Augen,

die *Räume*, welche von äquivalenten Gewichten beider Verbindungen in Gasform erfüllt werden, sind *gleich*, und in dem Wirkungswerth nach Gewichten, in welchem sie zur Bildung organischer Verbindungen beitragen müssen, sind diese Räume auch gleich mit dem Raum, welchen ein Aequivalent Ammoniak erfüllt. Sagen wir für einen Augenblick, das Aequivalent der Kohlensäure sey $C_2O_4 = 44$, das des Wassers sey $H_2O_2 = 18$, das des Ammoniaks sey $NH_3 = 17$, so erfüllen gleiche Aequivalente dieser 3 Factoren, aus welchen die Natur die organischen Verbindungen schafft, auch gleiche Räume, und diese Räume sind viermal so grofs, als der, welchen 1 Aeq. Sauerstoff (O = 8) erfüllt, oder noch einmal so grofs als der, welcher von 1 Aeq. Wasserstoff (H = 1), oder von einem untheilbaren Sauerstoffmolekül (O = 16) eingenommen wird. Bei den beiden Sauerstoffverbindungen (Wasser und Kohlensäure) ist das Condensationsverhältnifs der Elemente von 6 : 4 (oder von 3 : 2), bei dem Ammoniak findet Verdichtung von 8 : 4 (oder von 4 : 2) statt. In dem letzteren Fall kann man annehmen, die Verdichtung (Zusammenziehung) finde gleichmäfsig für jedes Volum der beiden Elemente, Stickstoff und Wasserstoff, statt, deren Aequivalente auch im unverbundenen Zustande gleiche Räume erfüllen. Bei der Vereinigung von 4 Vol. Wasserstoff (= 2 Aeq.) und 2 Vol. Sauerstoff (= einem untheilbaren Molekül) ist es wahrscheinlich, dafs sich die Verdichtung lediglich auf den Wasserstoff erstreckt, der dann für sich die nämliche Zusammenziehung, wie beim Ammoniak — auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums nämlich — erleidet. Da die atomistische Theorie nur eine Nebeneinanderlagerung der kleinsten Theilchen gestattet, und da durch unmittelbare Beobachtung die Lagerungsweise derselben nie wird ermittelt werden können, so ist es gewifs erlaubt, sich mit Rücksicht auf die Volumverhältnisse dieser Verbindungen — die mit den

organischen Verbindungen genetisch in so naher Beziehung stehen, dafs man sie wohl als deren Muttersubstanzen, als deren Vorbilder betrachten darf — die Anordnung der kleinsten Theilchen anschaulich zu versinnlichen, um so mehr, als unsere gewöhnlichen Formeln nur Bilder sind von der Anordnung der kleinsten Theilchen mit Rücksicht lediglich auf die Gewichtsverhältnisse. Für das Wasser, das Ammoniak und die Kohlensäure ergiebt sich nachstehender Ausdruck, welcher wenigstens das für sich hat, dafs er — in seiner Anwendung auf die organische Chemie — eine Erklärung der Bildungs- und Zersetzungserscheinung organischer Verbindungen nach der Radicaltheorie räumlich wie gewichtlich zuläfst.

Wasser		Ammoniak		Kohlensäure	
H	O_2	H	N	C_2O_2	O_2
H		H	H		
Condens. 6 : 4.		8 : 4.		6 : 4.	

Es ist gewifs eine Thatsache von grofser, und vom Standpunkt der Radicaltheorie nicht zu verkennender Bedeutung, dafs die ursprünglichen Materialien zum Aufbau der organischen Verbindungen in Gasform gleiche Räume erfüllen, dafs ihre elementaren Atome, die räumlich wie gewichtlich ungleichen Wirkungswerth haben, sich auf ein gleiches Volum bei der Nebeneinanderlagerung zusammenzogen; diese Bedeutung wird erhöht, wenn wir sehen, dafs alle flüchtigen organischen Verbindungen *), mit vielen oder nur wenigen Elementen, von niedrigem oder hohem Atomgewicht, von neutralem, saurem oder basischem Character, im Dampfzustand

*) Nur die wenigen, unten genannten, machen eine scheinbare Ausnahme.

bei äquivalenten Gewichten gleiche Räume erfüllen, Räume, welche gerade so grofs sind, als diejenigen, welche das Wasser, das Ammoniak und die Kohlensäure einnehmen. Man erkennt sogleich, dafs diese Regelmäfsigkeit in der räumlichen Function von Verbindungen, welche *zusammengesetzte* Elemente enthalten, im nächsten Zusammenhang steht mit der Regelmäfsigkeit in der räumlichen Function der Verbindungen, welche ich oben als die Muttersubstanzen bezeichnet habe und welche im gleichen Raum die *einfachen* Elemente enthalten. Die räumliche Regelmäfsigkeit bedingt die gewichtliche — oder umgekehrt; man sieht, dafs eine organische Verbindung (wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 setzt) nicht weniger als 2 At. Kohlenstoff oder 2 At. Sauerstoff im Aequivalent enthalten *kann*.

Die flüchtigen organischen Verbindungen, welche sich diesen Regelmäfsigkeiten in den Volum- und Gewichtsverhältnissen nicht fügen, wenn die ihr bisheriges Aequivalent ausdrückende Formel beibehalten wird, sind die Aether, $C_{2n}H_{2n+1}O$, und einige ihrer Verwandten, in gleicher Weise ist das Aequivalent der von Gerhardt entdeckten wasserfreien organischen Säuren streitig *). Bei Feststellung des Aequivalents, wie der rationellen chemischen Formel einer organischen Verbindung, dienen uns gegenwärtig, und man kann sagen oft

*) Es ist ohne Einfluſs auf die Entscheidung der Frage, um welche es sich hier handelt, ob man die Verbindungen, die man neben dem Kohlenoxyd und Cyan für isolirte Radicale (Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w.) halten kann, für Verbindungen hält, welche 2 oder 4 Vol. entsprechen. Sind es die wirklichen Radicale, die wirklichen zusammengesetzten Elemente, so läge darin kein Widerspruch, wenn sie, wie ihr Vorbild, der Wasserstoff, 2 Vol. entsprechen; betrachtet man sie dagegen als polymere Modificationen, wofür die beobachtete Siedepunktsdifferenz spricht, so erfüllen sie auch in Dampfform denselben Raum wie jede flüchtige organische Verbindung.

mit entscheidendem Stimmrecht, eben so wohl die physikalischen Eigenschaften derselben als Führer, wie die chemischen, denn wir wissen, dafs die physikalischen Eigenschaften wie die chemischen in einem bestimmten Zusammenhang stehen wie zur Qualität und Quantität der constituirenden Elemente, so auch zu der Art und Weise, wie dieselben neben einander in einem bestimmten Raum gelagert sind.

Alle Glieder solcher Familien von organischen Verbindungen, in welchen die Lagerungsweise eine einfachere ist, welche gleichsam nur einen einzigen, aus einfachen wie zusammengesetzten Elementen bestehenden Atomcomplex enthalten, sind ohne Zersetzung flüchtig; ihre Elemente werden durch die chemische Anziehung zu einem geschlossenen Ganzen zusammengehalten, selbst unter dem Einflufs der die Moleküle von einander entfernenden Wärme. Verbindungen, welche aus mehreren solchen Atomcomplexen bestehen, sind in der Regel nicht flüchtig; wie überall in der Natur finden wir hier die Uebergänge bildenden Zwischenglieder, Verbindungen, welche beim Erhitzen theilweise zerfallen, theilweise unzersetzt eine andere physikalische Beschaffenheit annehmen. Die physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen liegen in der Mitte zwischen den physikalischen Eigenschaften der sie constituirenden Elemente, Kohlenstoff einerseits, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff anderseits. So wenig wir eine organische Verbindung kennen, welche bleibend den physikalischen Zustand der drei letztgenannten Elemente zeigt, welche nicht durch Druck oder Entziehung von Wärme in den tropfbarflüssigen oder festen Zustand übergeführt werden kann, so wenig wird man eine organische Verbindung finden, welche den physikalischen Zustand der Kohle behauptet, welche nicht durch Zufuhr von Wärme wenigstens theilweise verflüssigt oder theilweise vergast werden könnte. Der Punkt der Aenderung des physikalischen Zustandes einer organischen

Verbindung durch die Wärme, die durch das Thermometer meſsbare Temperatur, — bei welcher eine organische Verbindung aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, oder bei welchem sie, als noch geschlossenes Ganzes, unter einem bestimmten Druck bleibende elastisch-flüssige Form annimmt — sie hängen ab einerseits von der Anzahl und dem relativen Verhältniſs der elementaren Atome, welche in einem bestimmten Raum neben einander liegen, und anderseits auch von der Stellung dieser Atome zu einander. Man weiſs, daſs der Schmelzpunkt wie der Siedepunkt einer organischen Verbindung in einer bestimmten Beziehung steht zu der Zusammensetzung, eine Beziehung, die seit den schönen Entdeckungen von Kopp über die Siedepunktsregelmäſsigkeiten als eben so unwandelbar betrachtet werden muſs, als die Gewichts- und Raumverhältnisse, nach welchen sich die Körper mit einander verbinden. Wenn diese Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung in einzelnen Fällen sich zu widersprechen scheinen oder noch nicht klar vorliegen, so darf man deſswegen ihr thatsächliches Vorhandenseyn nicht in Zweifel ziehen, oder ihnen in Fällen, wo die Richtigkeit der Beobachtung keinen Zweifel läſst, das Stimmrecht ganz versagen. Das Gesetzmäſsige in den Gewichts- oder Raumverhältnissen, nach welchen die Körper sich vereinigen, war für uns nichts a priori Gegebenes, wir erschlieſsen das Vorhandenseyn einer solchen Regelmäſsigkeit aus einer Reihe sorgfältig angestellter Beobachtungen, und gegenwärtig, wo eine so ungeheuere Zahl von Untersuchungen, die für die Regelmäſsigkeit sprechen, einer fast verschwindenden Zahl von Versuchen gegenüberstehen, welche etwa in einem anderen Sinne gedeutet werden könnten, wird es keinem Chemiker mehr in den Sinn kommen, die Existenz des Gesetzes der multiplen Proportionen in Zweifel zu ziehen. Wie man leicht wahrnimmt, ist das Erkennen einer Regelmäſsigkeit und

des Festhaltens an derselben nicht blofs abhängig von der Richtigkeit der Beobachtungen, sondern auch von der Zahl derselben.

So wissen wir nun bestimmt, dafs Regelmäfsigkeiten in den Siedepunktsdifferenzen bei solchen organischen Verbindungen statt haben, in welchen wir allen Grund haben eine gleiche Lagerungsweise der einfachen wie der zusammengesetzten Elemente anzunehmen. Wir wissen auch, dafs der Siedepunkt des gewöhnlichen Aethers eben so sicher bestimmt ist, als der des gewöhnlichen Alkohols. An der annähernden Richtigkeit der beobachteten Siedepunkte dieser beiden verwandten organischen Verbindungen kann so wenig gezweifelt werden, als an einem thatsächlichen Zusammenhang dieser Siedepunkte mit der Constitution derselben.

Den Siedepunkt des Aethers findet man öfters als Argument für die Ansicht aufgeführt, dafs die Formel desselben durch C_4H_5O und nicht durch $C_8H_{10}O_2$ ausgedrückt werde, da es sich ja als Regelmäfsigkeit zeige, dafs Verbindungen von höherem Atomgewicht einen höheren Siedepunkt hätten; der Aether müsse dann (da $C_4H_6O_2$ [Alkohol] von $C_8H_{10}O_2$ [Aether] um $2\,C_2H_2$ differire) einen bei 116°,5 (78°,5 + 2 × 19) liegenden Siedepunkt haben, während er doch bei 35°,5 siede. Es läfst sich kaum ein Einwurf finden, der haltloser und leichter zu beseitigen wäre, und es spricht kaum eine Eigenschaft des Aethers entschiedener für die Verdoppelung seiner Formel, als die physikalische des Siedepunkts. Die Siedepunktsregelmäfsigkeiten nach dem von Kopp aufgefundenen Gesetz finden sich, wie sich aus dem Nachstehenden ergeben wird, nur bei solchen homologen Reihen, in welchen das die Differenz um C_2H_2 hervorrufende Radical *gewichtlich* aber nicht *räumlich* den Wirkungswerth eines und desselben ursprünglichen *Radicals* ändert, und in

diesem Sinne sind Alkohol und Aether nicht homolog. Die Räume, welche äquivalente Gewichte der verschiedenen Glieder der Alkoholfamilie, oder der Familie der einbasischen Säuren u. s. w. einnehmen, sind dieselben, aber die Siedepunkte der Glieder differiren. Die Höhe des Siedepunkts ist eine dem Individuum, die Dampfdichte (Raumerfüllung nach Aequivalenten) ist eine der Familie angehörige physikalische Eigenschaft; der Wechsel der ersteren ist abhängig gleichsam von der Stetigkeit und Unveränderlichkeit der letzteren. Die letzte Ursache, warum der Alkohol oder der Aether bei niedrigeren Temperaturen sieden, als das Wasser, wird uns stets verborgen bleiben; wenn aber das Statthaben einer Regelmäfsigkeit, eines Gesetzes, welches abgeleitet ist aus dem Vergleich einer Reihe zuverlässiger Beobachtungen, überhaupt zur Erklärung einer Naturerscheinung dienen kann, so läfst sich auch die nächste Ursache angeben, warum der Alkohol oder der Aether einen niedrigeren Siedepunkt hat, als das Wasser.

Nimmt man, wie diefs schon so vielfältig geschehen ist, als Ausgangspunkt der Vergleichung des Wassers mit den Alkoholen, Säuren, Aethern u. s. w., nicht das gewöhnliche Aequivalent des ersteren, sondern die Gewichtsmenge, welche in Dampfform in dem nämlichen Raum enthalten ist, den ein Aequivalent der genannten organischen Verbindungen erfüllt, so entspricht diese der Formel H_2O_2. Man mag den Alkohol nun als C_4H_5O, HO oder als $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ betrachten, es ist ersichtlich, dafs ein Aequivalent Aethyl an die Stelle von einem Aequivalent Wasserstoff getreten ist.

Vergleichen wir nun die Siedepunkte des Wassers und der Alkohole :

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Wasser	H_2O_2	100°	
Methylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$	60°	— 40°
Aethylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	78°,5	— 21°,5
Propylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$	96°,5	— 3°,5
Butylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2$	112°	+ 12°
Amylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2$	132°	+ 32°.

Wie man sieht, erniedrigt ein Aequivalent Methyl (C_2H_3), welches, ohne Aenderung des Raums der ganzen Verbindung, an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff tritt, den Siedepunkt des Wassers um etwa 40°. Jedes weitere Atom Methyl, welches Wasserstoff *im Radical selbst* substituirt (sofern z. B. Aethyl [C_4H_5] als Methyl $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$ betrachtet werden mufs, worin ein Aequivalent Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, u. s. f.), erhöht alsdann den Siedepunkt des nächstfolgenden Gliedes nach der Regel von Kopp um etwa 20°. Das Eintreten von Aethyl erniedrigt demnach den Siedepunkt des Wassers um 20 bis 22°. Betrachten wir nun, welchen Einflufs der Ersatz des zweiten Wasserstoffäquivalents ohne Aenderung des Raums, den die ganze Verbindung erfüllt, auf den Siedepunkt ausübt. Man mag die sogenannten Säurehydrate der einbasischen organischen Säuren als $C_{2n}H_{2n-1}O_2O + HO$, wie diefs von einer Seite geschieht, oder nach Gerhardt und Williamson als $\left.\begin{matrix}C_{2n}H_{2n-1}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ betrachten, es ist gewifs, in dem nämlichen Raum, welchen das Wasser erfüllt, es sey nun HO + HO oder $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ist ein Aequivalent Wasserstoff ersetzt durch ein Aequivalent eines Säureradicals; in den Aethern dieser Säuren ist, ohne Aenderung der Raumerfüllung, auch das zweite

Aequivalent Wasserstoff vertreten, und zwar durch ein Alkoholradical. Es ist für diese Betrachtungsweise ebenfalls ohne Einfluſs, ob man die Formel dieser Aether durch $C_{2n}H_{2n-1}O_2O + C_{2n}H_{2n+1}O$ oder durch $\left.\begin{matrix}C_{2n}H_{2n-1}O_2\\C_{2n}H_{2n+1}\end{matrix}\right\}O_2$ ausdrückt.

Die Siedepunktsdifferenzen der sog. Säurehydrate und ihrer Aether sind nun die folgenden :

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Ameisensäure	$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	100°	
Ameisens. Methyl	$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	36°	— 64°
Ameisens. Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	55°	— 45°
Essigsäure	$\left.\begin{matrix}C_2C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	120°	
Essigs. Methyl	$\left.\begin{matrix}C_2C_2H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	55°	— 65°
Essigs. Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_2C_2H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	74°	— 46°
Buttersäure	$\left.\begin{matrix}C_2C_6H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	156°	
Butters. Methyl	$\left.\begin{matrix}C_2C_6H_7O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	93°	— 63°
Butters. Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_2C_6H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	112°	— 44°
Valeriansäure	$\left.\begin{matrix}C_2C_8H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	175°	
Valerians. Methyl	$\left.\begin{matrix}C_2C_8H_9O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	112°	— 63°
Valerians. Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_2C_8H_9O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	131°	— 44°
Capronsäure	$\left.\begin{matrix}C_2C_{10}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	198 bis 209°	
Caprons. Methyl	$\left.\begin{matrix}C_2C_{10}H_{11}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	150°	— 48 bis 59°
Caprons. Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_2C_{10}H_{11}O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	162°	— 36 bis 47°.

Man ersieht aus den Regelmäfsigkeiten der Siedepunktsdifferenzen der Säurehydrate unter sich, und aus den eben so regelmäfsigen Siedepunktsdifferenzen der Säurehydrate und ihrer Methyl- oder Aethyläther, dafs der Siedepunkt dieser verwandten Verbindungen abhängig ist von der Stellung (der räumlichen Function) desjenigen Wasserstoffs, welcher durch ein Alkoholradical ersetzt ist. Findet dieser Ersatz im Säure- (oder Alkohol-) Radical selbst statt, so steigt der Siepepunkt für je ein Aequivalent Methyl constant um etwa 20°, wie bei allen wirklich homologen Verbindungen. Wird dagegen das basische Wasserstoffäquivalent, das noch primär in den Säurehydraten als Radical räumlich fungirt, durch Methyl ersetzt, so *sinkt* der Siedepunkt um eine constante Gröfse; sie beträgt bezogen auf ein Säurehydrat etwa 64°; die Siedepunktserniedrigung durch Aethyl beträgt, bezogen auf dieselbe Verbindung, etwa 44° (64 — 20). Betrachtet man nun die Aether als Verbindungen, deren Aequivalente gleiche Räume einnehmen, wie die Aequivalente der Alkohole — und die von Williamson dargestellten Aether mit zwei verschiedenen Radicalen lassen keine andere Betrachtungsweise zu, — so ergiebt sich auch, wenigstens für die Glieder mit niedrigerem Radical, bei Vergleichung der Siedepunkte der Aether mit dem des Alkohols dieselbe Regelmäfsigkeit, wie zwischen den Siedepunkten der Säurehydrate und den zusammengesetzten Aethern dieser letzteren; ein Aequivalent Methyl erniedrigt, wenn es das im Alkohol noch als solches fungirende Wasserstoffäquivalent vertritt, den Siedepunkt des Alkohols um etwa 64°, ein Aequivalent Aethyl um etwa 44° *).

*) Die Siedepunkte der entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen zeigen, soweit sie vorliegen, die oben besprochene Regelmäfsigkeit nicht. Die schwefelhaltigen Alkohole differiren in den Siedepunkten von den entsprechenden schwefelhaltigen Aethern in dem Sinn, dafs

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Aethylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	78°,5	
Aethylmethyläther	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	11°	— 66°,5
Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	35°,5	— 43°.

Wie man sieht, ist dieſs dieselbe Differenz in den Siedepunkten, wie bei den gleiche Räume erfüllenden Säurehydraten und ihrer Aether. — Die Differenz des Siedepunkts des Methylalkohols von dem des Aethylmethyläthers ist = 49° (60 — 11). Vergleicht man den Siedepunkt des Amylalkohols mit dem des Amylmethyl- und Amyläthyläthers, so zeigt hier das Methyl eine den Siedepunkt erniedrigende Function von 40°, das Aethyl von 20°.

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Amylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2$	132°	
Amylmethyläther	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	92°	— 40°
Amyläthyläther	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	112°	— 20°.

---

diese letzteren einen höheren Siedepunkt haben; in den von Kekulé erhaltenen schwefelhaltigen Modificationen des Essigsäurehydrats und des Essigsäureäthers bewirkt dagegen das den Wasserstoff substituirende Aethyl eine Erniedrigung des Siedepunkts.

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Thiacetsäure	$\left.\begin{matrix}C_2C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2$	93°	
Thiacetäther	$\left.\begin{matrix}C_2C_2H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$	80°	— 13°
Methylmercaptan	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}S_2$	21°	
Methylsulfür	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$	41°	+ 20°
Aethylmercaptan	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S$	62°	
Aethylsulfür	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$	73°	+ 11°.

Wählt man den Methylalkohol (60°) oder den Aethylalkohol (78°,5) als Ausgangspunkt der Vergleichung, so hat das Amyl bei beiden Aethern dieselbe den Siedepunkt erhöhende Function (32°); die nämliche Zahl drückt auch die Siedepunktsdifferenz des Wassers und des Amylalkohols aus. Die Ermittelung der Siedepunkte solcher Aether, welche neben dem Radical Methyl oder Aethyl noch das Radical Butyl (C_8H_9) oder Caproyl ($C_{12}H_{11}$) enthalten, wird den Einfluſs zweier Radicale auf den Siedepunkt der Verbindung deutlicher erkennen lassen, zweier Radicale, deren Function in dieser Hinsicht in der Art von einander abweicht, daſs das eine (im Alkohol wie im Aether) den Siedepunkt des Wassers zu erniedrigen, das andere dagegen zu erhöhen strebt. Die vorstehend gegebenen Fälle genügen aber jetzt schon, um die regelmäſsigen Beziehungen in dem Siedepunkt eines Alkohols und eines Aethers zu erkennen; sie zeigen uns, daſs die nächste Ursache der scheinbar sich widersprechenden Siedepunktsdifferenzen der Alkohole und Aether, der Säurehydrate und ihrer Aether zu suchen ist in der Stellung und in dem Raum, welchen das substituirende Radical einnimmt; wir finden darin die Erklärung, warum metamere Verbindungen (zusammengesetzte Aether und Säurehydrate, Alkohole und Aether) einen so verschiedenen Siedepunkt haben.

Eine ähnliche Beziehung scheint statt zu finden in dem Einfluſs, welchen die den Wasserstoff substituirenden Alkoholradicale je nach ihrer Stellung auf den Siedepunkt der flüchtigen organischen Basen ausüben. So läſst sich aus den Siedepunkten der nachstehenden beiden Reihen flüchtiger Basen, von welchen einige Glieder metamer sind, schlieſsen, daſs sie in dem durch die Formel ausgedrückten Sinn homolog sind:

	Siedep.	Differenz		Siedep.	Differenz
Pyridin			Anilin		
$C_{10}H_3\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$	115°		$C_{12}H_5\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$	182°	
Picolin			Toluidin		
$C_{10}H_2(C_2H_3)\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$	134°	+ 19°	$C_{12}H_4(C_2H_3)\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$	198°	+ 16°
Lutidin			Xylidin		
$C_{10}H_2(C_4H_5)\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$	154°	+ 39°	$C_{12}H_3(C_4H_5)\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$	?	
			Cumidin		
			$C_{12}H_4(C_6H_7)\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$	225°	+ 43°.

Für die Reihe, deren Anfangsglied das Pyridin bildet, wäre noch experimentell darzuthun, ob die einzelnen Glieder noch zwei vertretbare Wasserstoffäquivalente enthalten; für das Toluidin ist neuerdings durch Morley und Abel *) nachgewiesen worden, dafs es, wie das Anilin, zu den Aminbasen gehört; für das Xylidin und Cumidin ist diefs, nach der Analogie ihrer Bildungsweise, mit Wahrscheinlichkeit vorauszusetzen **).

Bei den von Hofmann dargestellten substituirten Modificationen des Anilins, die theilweise mit den oben angeführten Basen metamer sind, ergeben sich, wie auch bei den von Cahours beschriebenen methylirten und äthylirten Modificationen des Piperidins, wieder andere Regelmäfsigkeiten in den Siedepunktsdifferenzen:

*) Chem. Soc. Quart. Journ. VII, 68.

**) Man kann auch hieraus schliefsen, dafs in den dem Benzol $C_{12}H_5$, H homologen Kohlenwasserstoffen nicht der aufserhalb dem Phenyl stehende Wasserstoff durch ein Radical vertreten ist, dafs also das Toluol = $C_{12}H_4$ (C_2H_3), H ist, u. s. f.

Anilin	Siedep.	Diff.	Piperidin	Siedep.	Diff.
$C_{12}H_5\{H\{H\}N$	182°		$C_{10}H_9\{H\{H\}N$	106°	
Methylanilin			**Methylpiperidin**		
$C_{12}H_5\{C_2H_3\{H\}N$	192°	+ 10°	$C_{10}H_9\{C_2H_3\{H\}N$	117°	+ 11°
Aethylanilin			**Aethylpiperidin**		
$C_{12}H_5\{C_4H_5\{H\}N$	204°	+ 22°	$C_{10}H_9\{C_4H_5\{H\}N$	128°	+ 22°

Ein Aeq. Methyl erhöht hiernach den Siedepunkt des Anfangsglieds um 10°, ein Aeq. Aethyl um 20°, wenn es den Wasserstoff primär im Anilin oder Piperidin vertritt; die den Siedepunkt erhöhende Function ist dagegen für das Methyl etwa 20°, für das Aethyl 40°, wenn der Wasserstoff secundär (innerhalb eines schon vorhandenen Radicals) vertreten wird. Der Siedepunkt des Aethyltoluidins entspricht ebenfalls dieser Annahme :

Toluidin	Siedepunkt	Aethyltoluidin	Siedepunkt	Differenz
$C_{12}H_4(C_2H_3)\{H\{H\}N$	198°.	$C_{12}H_4(C_2H_3)\{C_4H_5\{H\}N$	217°	+ 19°

Der Siedepunkt des Methyltoluidins müfste hiernach bei 108° liegen.

Wird noch das dritte Wasserstoffäquivalent in dem Anilin oder Toluidin durch ein Alkoholradical ersetzt, so ist dessen Einfluſs auf die Höhe des Siedepunkts wieder geringer, wie es scheint um eine bestimmte Gröfse :

Aethylanilin	Siedep.	Diff.	Aethyltoluidin	Siedep.	Diff.
$C_{12}H_5\{C_4H_5\{H\}N$	204°		$C_{12}H_4(C_2H_3)\{C_4H_5\{H\}N$	217°	
Diäthylanilin			**Diäthyltoluidin**		
$C_{12}H_5\{C_4H_5\{C_4H_5\}N$	213°,5	+ 9°,5	$C_{12}H_4(C_2H_3)\{C_4H_5\{C_4H_5\}N$	229°	+ 11°.

Während das erste Aethyläquivalent den Siedepunkt um etwa 20° erhöhte, steigert das zweite denselben nur um etwa 10°. — Die Siedepunkte des Anilins (182°) und Amylanilins (258°), so wie die des Piperidins (106°) und des Amylpiperidins (186°), differiren nahezu um dieselbe Gröfse (76 bis 80°). Bei solchen flüchtigen Basen, welche lauter gleichwerthige Alkoholradicale von der Formel $C_{2n}H_{2n+1}$ an der Stelle des Wasserstoffs enthalten, scheint der Einfluſs auf den Siedepunkt ebenfalls ein gleichwerthiger zu seyn, wie dieſs die Siedepunkte des Aethylamins (18°,7) und Diäthylamins (57°) mit der Differenz $= 2 \times 19$ darthun.

Zur genaueren Ermittelung und Feststellung des Einflusses der Vertretung des Wasserstoffs durch Methyl auf den Siedepunkt der Glieder verschiedener Familien flüchtiger organischer Verbindungen reichen die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen nicht aus; es ergiebt sich aber mit Sicherheit aus den vorstehend erörterten Regelmäſsigkeiten, daſs die Ursache, warum das Methyl bei seinem Eintreten in eine Verbindung den Siedepunkt bald um eine bestimmte Gröfse erhöht, bald erniedrigt, in der *mit verschiedener Raumerfüllung verknüpften Stellung* gesucht werden muſs, welchen der substituirte Wasserstoff einnahm; so wie die Verschiedenheit dieser Stellung (und Raumerfüllung) einen Wechsel der *chemischen* Function innerhalb gewisser Grenzen bedingt, so hat sie auch eine regelmäſsige Aenderung der *physikalischen* Function zur Folge, die sich uns — bei nicht geänderten Condensationsverhältnissen — im Siedepunkt zu erkennen giebt. Es ist ferner augenscheinlich, daſs die Richtung und der Werth dieser Aenderung auch abhängig ist nicht blofs von der Stellung oder dem Atomgewicht, der Höhe eines eintretenden oder vorhandenen Radicals, sondern auch von seiner Zusammensetzung, z. B. von dem Verhältnisse seiner Kohlenstoff- und Wasserstoffatome.

Betrachten wir nun die Beziehungen der Siedepunkte der sog. Säurehydrate und der Gerhardt'schen Anhydride. Da das Ameisensäurehydrat denselben oder nahezu denselben Siedepunkt wie das Wasser hat, so kann man bei Vergleichung von H_2O_2 mit $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ annehmen, dafs das Eintreten des Radicals Formyl C_2HO_2 an die Stelle von Wasserstoff denselben Einflufs auf den Siedepunkt hat, wie der Wasserstoff selbst, und müfste auch das noch nicht dargestellte Anhydrid der Ameisensäure den gleichen Siedepunkt mit dem Wasser oder dem Ameisensäurehydrat theilen. Wir sehen, dafs der Siedepunkt der Ameisensäure um 20° steigt, wenn in dem Formyl C_2HO_2 der Wasserstoff durch Methyl, unter Bildung von Acetyl $C_2C_2H_3O_2$, ersetzt wird, wenn das Ameisensäurehydrat in Essigsäurehydrat übergeht. Ist die Ansicht von Gerhardt die richtige, dafs die Anhydride dasselbe Condensationsverhältnifs zeigen, wie die Hydrate, so mufs auch die Erhöhung des Siedepunkts der Anhydride im Verhältnifs stehen zu der Anzahl der den Wasserstoff im Formyl vertretenden Methyläquivalente. Diefs ist auch in der That für die Essigsäure genau, für die höheren Säuren annähernd der Fall, wie die nachstehende Zusammenstellung ergiebt:

Ameisensäurehydrat	Siedep.	Diff.	Wasserfr. Ameisens.	Siedep.	Diff.
$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	100°		$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}O_2$	100?	
Essigsäurehydrat			**Wasserfr. Essigs.**		
$\left.\begin{matrix}C_2C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	120°	+ 20°	$\left.\begin{matrix}C_2C_2H_3O_2\\C_2C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	137°	+ 37°
Buttersäurehydrat			**Wasserfr. Butters.**		
$\left.\begin{matrix}C_2C_6H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	156°	+ 56°	$\left.\begin{matrix}C_2C_6H_7O_2\\C_2C_6H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$	190°	+ 90°
Valeriansäurehydrat			**Wasserfr. Valerians.**		
$\left.\begin{matrix}C_2C_8H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	175°	+ 75°	$\left.\begin{matrix}C_2C_8H_9O_2\\C_2C_8H_9O_2\end{matrix}\right\}O_2$	215°	+ 115°

Wäre die wasserfreie Essigsäure wirklich $C_4H_6O_3$, so liefse sich — abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit der

unpaaren Sauerstoffatome und der Abweichung in dem Condensationsverhältnifs, mit demselben Recht, wie bei Aether und Alkohol, die Ansicht geltend machen, dafs das Essigsäurehydrat einen höheren Siedepunkt haben müsse, als das Anhydrid, während doch gerade das Entgegengesetzte der Fall ist. Die wasserfreie Buttersäure differirt nach der Formel $C_8H_7O_3$ von der wasserfreien Essigsäure $C_4H_3O_3$ um 2 C_2H_2, ihr Siedepunkt müfste dann bei 177° (137 + 2 × 20) und der der wasserfreien Valeriansäure bei 197° (137 + 3 × 20) liegen. Wir sehen aber, dafs der Einfluſs eines höheren Radicals auf den Siedepunkt einer Verbindung niemals über die berechnete Grenze geht, sondern meist unterhalb derselben bleibt. So folgt die 12 At. Kohlenstoff enthaltende Capronsäure nicht mehr genau den Siedepunktsregelmäfsigkeiten der niedrigeren Glieder derselben Säurereihe und es kann defshalb nicht auffallen, wenn die im gleichen Volum 16 At. Kohlenstoff enthaltende wasserfreie Buttersäure ebenfalls einen etwas niedrigeren Siedepunkt zeigt, als er es nach dem Siedepunkt des Anfangsgliedes seyn sollte.

Zieht man also, wie dieſs vorstehend geschehen ist, die Regelmäfsigkeiten des Siedepunkts und Condensationsverhältnisses flüchtiger organischer Verbindungen und insbesondere derjenigen von streitigem Aequivalent bei Beurtheilung ihrer Constitution gebührend in Rechnung, so erleidet es kaum mehr einen Zweifel, dafs wir in der That darauf hingewiesen sind, die von Gerhardt und Williamson für den Aether und die sog. wasserfreien Säuren vorgeschlagenen Formeln zu adoptiren. Es mag seyn, dafs man gegenwärtig noch die Grenzen der Anwendbarkeit einer Ansicht, welche zwei sich früher so feindlich gegenüberstehende und jetzt beide von allen Chemikern für wahr erkannte Theorieen, wie die der Substitution und der Radicale, so glücklich vereinigt, überschreitet; es ist aber unleugbar, unter ihrem befruchtenden

Einflufs bereitet sich eine Reform der organischen Chemie vor, welche sich auch auf das Gebiet der unorganischen Chemie erstrecken mufs, denn die Gesetze der Verbindungsverhältnisse gelten gleichmäfsig für alle Elemente. Die Naturgesetze erhalten stets einen einfachen Ausdruck, so wie sie richtig erkannt sind, und gerade in der Einfachheit dieser Ansicht, welche in ihren Consequenzen eben so wenig mit den physikalischen als mit den chemischen Verhältnissen der organischen Verbindungen in Wiederspruch steht, liegt, wenn auch nicht der Beweis ihrer Wahrheit, so doch eine kräftige Stütze ihrer Wahrscheinlichkeit.

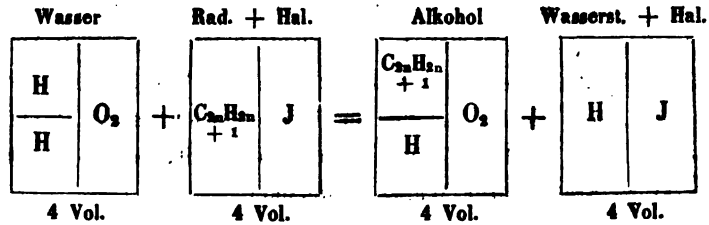
Ueber die Constitution der von Wurtz und Hofmann entdeckten flüchtigen organischen Basen herrscht nur eine Ansicht; Niemand zweifelt, nach ihrer Bildungsweise, nach ihren allgemeinsten physikalischen wie chemischen Charakteren, dafs diese Basen eine gemeinschaftliche Mutter haben, das Ammoniak, aus welchem sie einfach durch Platzwechsel des Wasserstoffs mit einem Alkoholradical entstehen, und zwar ohne Aenderung des Volums der ursprünglichen Verbindungen.

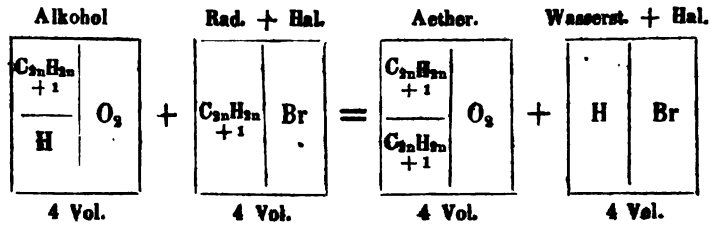
Ammoniak		Rad. + Hal.		Zus. Ammon.		Wasserst. + Hal.	
H	N	$C_{2n}H_{2n+1}$	J	$C_{2n}H_{2n+1}$	N	H	J
H	H			H	H		
4 Vol.		4 Vol.		4 Vol.		4 Vol.	

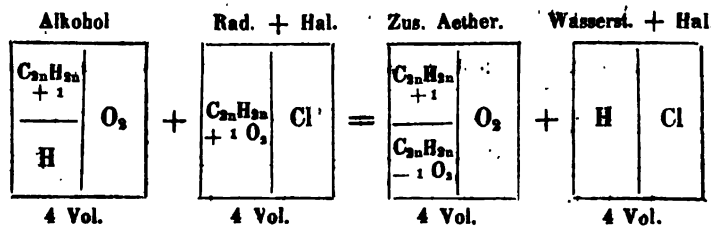
Man weifs, dafs sich dieser Proceſs in denselben Räumen wiederholt, bis aller Wasserstoff im Ammoniak durch ein Radical substituirt ist. Die Haloïdverbindungen der Säureradicale ersetzen in derselben Weise den Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Säureradical.

Die Bildung von einem *Alkohol* aus Wasser und der Haloïdverbindung eines Alkoholradicals, die Bildung von einem

Aether aus einem Alkohol und der Haloïdverbindung eines Alkoholradicals, oder die Bildung eines *zusammengesetzten Aethers* aus einem Alkohol und der Haloïdverbindung eines Säureradicals, sind in aller und jeder Hinsicht der Bildung der zusammengesetzten Ammoniake analog :







Für die Entstehung eines (einbasischen) *Säurehydrats* aus Wasser und der Haloïdverbindung eines Säureradicals, oder eines (einbasischen) *Säureanhydrids* aus dem Säurehydrat und der Haloïdverbindung eines Säureradicals, für die Rückbildung des Säurehydrats aus einem Anhydrid und Wasser, gelten die gleichen räumlichen Verhältnisse, man hat nur in den vorstehenden Formeln an die Stelle des Alkoholradicals ein Säureradical zu setzen.

Für die grofse Mehrzahl der flüchtigen organischen Verbindungen ist die einfache Beziehung ihres gewichtlichen Aequivalents zu ihrem räumlichen mit einer Sicherheit ermittelt, dafs man an der ein Naturgesetz repräsentirenden Regelmäfsigkeit derselben nicht mehr zweifeln darf. Wir sind bisher gewöhnt gewesen, die Ansichten über die Lagerungsweise der Atome in organischen Verbindungen durch Analogieen zu stützen, welche den Verbindungsverhältnissen der unorganischen Chemie entnommen sind. Es war kaum anders zu erwarten, so lange die Verbindungsverhältnisse der sog. organischen Elemente selbst keine sicher ermittelten Analogieen boten. Dieses Abhängigkeitsverhältnifs hat sich gegenwärtig anders gestaltet und mufste sich anders gestalten. Statt einzelner chemischer Individuen haben wir gegenwärtig Reihen, Familien, deren einzelnen Gliedern wir gleiche Constitution zuschreiben, wenn ihre allgemeinen physikalischen und chemischen Verhältnisse in einer bestimmten Beziehung stehen zu den Eigenschaften des Anfangsgliedes oder eines anderen genauer gekannten. Von dem Propyl- oder Butyl-Alkohol sind bis jetzt nur wenige ihrer Verbindungsverhältnisse bekannt, und dennoch zweifelt niemand an der Analogie ihrer Constitution mit der aller flüchtigen Alkohole. Wenn es für die Fettsäure, Korksäure und Bernsteinsäure erwiesen ist, dafs sie einer und derselben Familie zweibasischer Säuren von der Formel $C_{2n}H_{2n-2}O_8$ angehören, so zwingt uns die Analogie der chemischen wie der physikalischen Eigenschaften, mit der so lange als einbasisch betrachteten Oxalsäure keine Ausnahme zu machen; als Glied einer Familie reihen sich ihre individuellen Verhältnisse den wichtigeren der Familie an. Man betrachtet die Melissinsäure als derselben Reihe, derselben Familie angehörend, wie die Ameisensäure oder die Essigsäure, obwohl wir von ersterer kaum mehr als Bildungsweise, procentische Zusammensetzung und

Atomgewicht kennen. Nur nach Analogie übertragen wir das aus den Metamorphosen der Ameisensäure oder Essigsäure nach so mannigfaltigen Richtungen hervorgegangene Bild ihrer Constitution auf die höheren Glieder ihrer Familie; wir bestimmen voraus, nicht blofs welche Verbindungen irgend ein Glied einer Familie eingehen kann, wir sagen auch voraus, welche physikalischen oder chemischen Eigenschaften diese möglichen Verbindungen haben müssen. Zu dieser Prophetengabe befähigen uns, wie leicht begreiflich, nicht die Analogieen der unorganischen Verbindungen mit den organischen, sondern die der letzteren unter sich. Die wunderbare Mannigfaltigkeit und Zahl der organischen Verbindungen ist, wie wir jetzt wissen, abhängig von der Fähigkeit des Kohlenstoffs, mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff zusammenzutreten zu Reihen zusammengesetzter Elemente, welche im Wesentlichen die chemische Natur und wahrscheinlich auch die räumliche Function des den Metallen verwandten Wasserstoffs haben, ja diese zusammengesetzten Elemente vereinigen sich zu noch zusammengesetzteren von analogen Eigenschaften. Aus diesen Reihen analoger Elemente gehen Reihen analoger Verbindungen hervor, die unter sich weit bessere Anhaltspunkte zur Vergleichung bieten, als verwandte unorganische Verbindungen. Die Reihen bieten uns insbesondere bei flüchtigen Verbindungen den Stoff, Stufe für Stufe den Einfluss zu bemessen, der sich in dem Eigenschaftswechsel der Verbindung, als Resultat eines parallelen und uns ursächlich bekannten Eigenschaftswechsels des Radicals zu erkennen giebt.

Von diesem Standpunkt aus fällt, wie wir vorstehend gesehen haben, die Frage über die Constitution und das Aequivalent der Aether und wasserfreien Säuren entschieden zu Gunsten der Gerhardt-Williamson'schen Ansicht aus.

Man mag eine einbasische organische Säure als $C_{2n}H_{2n-1}O_3$ +HO oder als $C_{2n}H_{2n+1}\widehat{\ }C_2, O_3$+HO, oder als $C_{2n}H_{2n+1}\widehat{\ }C_2O_3, O$, HO, oder als $\left.\begin{matrix}C_2C_{2n}H_{2n+1}O_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$ betrachten, es ist gewifs, dafs der Raum, welchen ein Aequivalent der neuen Verbindung im Dampfzustand erfüllt, welche durch Ersatz des basischen Wasserstoffmoleküls durch ein Alkoholradical entsteht, derselbe bleibt; der zusammengesetzte Aether zeigt dieselbe Condensation wie das Säurehydrat, die Stellung der Moleküle mag nun durch die Formel $C_{2n}H_{2n-1}O_3$ + $C_{2n}H_{2n+1}O$, oder durch $C_{2n}H_{2n+1}\widehat{\ }C_2, O_3$+$C_{2n}H_{2n+1}O$, oder durch $C_{2n}H_{2n+1}\widehat{\ }C_2O_3, O$ + $C_{2n}H_{2n+1}O$, oder durch $\left.\begin{matrix}C_2C_{2n}H_{2n+1}O_3\\C_{2n}H_{2n+1}\end{matrix}\right\}O_2$ ausgedrückt werden. Es ist eben so gewifs, dafs die Siedepunktsdifferenzen der Säurehydrate und ihrer zusammengesetzten Aether mit niedrigem Radical dieselben sind, wie die der Alkohole und Aether mit niedrigem Radical. Wenn wir nun aufserdem finden, dafs alle übrigen Factoren, welchen wir bei Festsetzung der Constitution einer chemischen Verbindung Stimmrecht zukommen lassen, für eine Aenderung der Formel sprechen, wie bei den Aethern die Existenz analoger Verbindungen, über deren Aequivalent und Lagerungsweise der Atome kaum mehr ein Zweifel besteht, deren Bildungs- wie Zersetzungsverhältnisse die nämlichen sind, warum hält man für den gewöhnlichen Aether z. B. die Formel C_4H_5O fest, während doch die verdoppelte allen obigen Anforderungen entspricht? Man sieht wohl, die Formel C_4H_5O, C_2H_3O oder $C_{10}H_{11}O$, C_2H_3O u. s. w. für die von Williamson entdeckten Aether enthält, wenn man unorganische Verbindungen als Vergleichungspunkte wählt, keinen Widerspruch, wohl aber die Formel C_4H_5O, C_4H_5O, da sie die Möglichkeit der Verbindung zweier völlig gleichartiger Moleküle zu einem geschlossenen Ganzen in sich begreift. Die Formel C_4H_5O genügt nur theilweise der oben

berührten Regelmäfsigkeit in den Gewichtsverhältnissen ihrer Elementé, die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ genügt sowohl der Regelmäfsigkeit der Gewichts- wie der Volumverhältnisse flüchtiger organischer Verbindungen, sowie den Siedepunktsdifferenzen, denen wir bei unter sich vergleichbaren Körpern begegnen. Dasselbe gilt für die Gerhardt'schen wasserfreien Säuren.

Kolbe*) hat die electrolytische Zersetzungsweise der einbasischen organischen Säuren von der Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ als einen unumstöfslichen Beweis gegen die Ansicht aufgestellt, dafs diese Säuren als Wasser, H_2O_2, zu betrachten seyen, worin ein Aequivalent des Wasserstoffs durch ein Säureradical ersetzt sey. Früher wurden dieselben von Kolbe als Hydrate eines höheren Oxyds des gepaarten Radicals $C_{2n}H_{2n+1},\widehat{}C_2$ betrachtet, die Essigsäure z. B. als $C_2H_3,\widehat{}C_2, O_3 + HO$, gegenwärtig aber hält auch Kolbe die Existenz eines sauerstoffhaltigen Radicals ($C_{2n}H_{2n+1},\widehat{}C_2O_2$) in der erwähnten Säurefamilie für erwiesen. Die Frage dreht sich also jetzt nur noch um den Punkt, ob in den Säuren fertig gebildetes Wasser vorhanden ist, ob sie Hydrate, also Verbindungen zweier selbstständiger Atomgruppen sind, oder ob sie gleichsam ein geschlossenes Ganze bilden, wie sich diefs in den nachstehenden Formeln ausdrückt:

$$HO + HO = 4 \text{ Vol.} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 4 \text{ Vol.}$$

oder

$$C_{2n}H_{2n+1},\widehat{}C_2O_2 + HO = 4 \text{ Vol.} \qquad \left.\begin{matrix}C_{2n}H_{2n+1}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 4 \text{ Vol.}$$

Nach Kolbe's schönen Untersuchungen zerfallen diese Säuren durch die Electrolyse in Wasserstoff, der am negativen Pol frei wird, in das Radical $C_{2n}H_{2n+1}$ und Kohlensäure, welche gemeinschaftlich am positiven Pol sich entbinden.

*) Diese Annalen XC, 46.

Man sieht leicht, dafs nach der einen wie nach der anderen der obigen Formeln der Wasserstoff und das Radicalmolekül eine gleiche Stellung gegen den (nicht im Radical enthaltenen) Sauerstoff einnehmen; auf den Erfolg der electrolytischen Zersetzung kann weder das veränderte Atomgewicht des Sauerstoffs, noch die nur in dem Sinn verschiedene Stellung der Atome von Einfluſs seyn, dafs in der einen Formel beide Radicalmoleküle einem einzigen (untheilbaren) Sauerstoffmolekül gegenüberstehen, in der anderen Formel dagegen das Radical und der Wasserstoff für sich mit einem Sauerstoffmolekül näher verbunden gedacht werden. Ein Argument, das man aus der electrolytischen Zersetzung der fraglichen Säuren gegen die eine Vorstellungsweise von der Anordnung der Atome ableitet, muſs nothwendig auch gegen die andere sprechen.

Gewifs ist die durch Electrolyse hervorgerufene Umlagerung der Molekülе einer organischen Verbindung vor Allem als maſsgebend für die Beurtheilung der ursprünglichen Anordnung derselben zu betrachten, und mit Recht hat Kolbe dieſs besonders hervorgehoben. So war es bisher auch nicht möglich, auf lediglich chemischem Wege einen so vollgültigen Beweis für die Constitution der Säuren überhaupt aufzufinden, als er uns in der electrolytischen Zersetzungsweise dieser Verbindungen oder ihrer Salze vorliegt.

Aus der Lösung eines Metallsalzes, welches ein das Wasser nicht zersetzendes Metall enthält, wird bekanntlich durch den electrischen Strom stets das Metall, nicht das Oxyd, am negativen Pol abgeschieden, gerade so wie aus der wasserfreien, geschmolzenen Verbindung. Bei Auflösungen von Salzen der Alkalimetalle entwickelt sich eine Menge Wasserstoff, welche dem durch denselben Strom (durch dieselbe Electricitätsmenge) aus einer Wasserstoffverbindung entbundenen Wasserstoff gleich, sowie auch dem aus einem

Metallsalz abgeschiedenen Metall äquivalent ist. Man schliefst hieraus, dafs der Wasserstoff, der sich bei der electrolytischen Zersetzung eines ein Alkalimetall enthaltenden Salzes entwickelt, von einer secundären Zersetzung des Wassers durch das primär abgeschiedene Alkalimetall abstamme und dafs dieses Metall in dem Salz nicht als Oxyd, sondern als den basischen Wasserstoff der Säure vertretendes Metall vorhanden sey. Die Säuren sind dann Wasserstoffsäuren und enthalten kein Wasser als solches, *sie sind keine Hydrate*. Giebt man dieser Zersetzungsweise der Salze durch Electrolyse ein entscheidendes Stimmrecht bei der Frage der Anordnung der Atome in einer chemischen Verbindung, so ist es auch entschieden, dafs in den einbasischen organischen Säuren die Moleküle nicht nach der Formel $C_{2n}H_{2n+1}C_2O_2, O + HO$ gelagert sind, und hält man die Existenz eines Säureradicals von vorstehendem allgemeinem Ausdruck in diesen Säuren für erwiesen, so ergiebt sich auch die Gerhardt-Williamson'sche Betrachtungsweise als Nothwendigkeit, da man alsdann keinen Grund mehr hat, die beiden, in obiger Formel einerseits mit dem Radical; andrerseits mit dem Wasserstoff verbundenen Sauerstoffatome isolirt stehen zu lassen. Es ist alsdann in Betreff der electrolytischen, wie aller anderen Zersetzungsweisen dieser Säuren, gleichgültig, ob man das basische und für sich einen selbstständigen Raum in der Verbindung einnehmende Wasserstoffäquivalent vor oder unter das Säureradical stellt, ob man z. B. der Essigsäureformel den Ausdruck H, $C_2C_2H_3O_2$, O_2, oder C_2H_3, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ u. s. w. giebt. Durch Aenderung der Atomgewichte des Sauerstoffs und Kohlenstoffs in der von Gerhardt vorgeschlagenen Weise ändert sich nichts an den Thatsachen, wohl aber werden die Formeln einfacher und — wenn man die Untheilbarkeit des Sauerstoffmoleküls (O = 16) und des Kohlenstoffmoleküls

(C = 12) für eine Wahrheit hält, auch der Wahrheit entsprechender.

Die Einwürfe, welche man aus der Zusammensetzung solcher Salze ableiten könnte, welche ein Metalloxyd von der Formel M_2O_3 enthalten, beziehen sich nicht speciell auf die Theorie der Constitution organischer Säuren, sondern auf die der Säuren überhaupt. Ihre befriedigende Beantwortung ist an gleiche Schwierigkeiten geknüpft, man möge nun die Salze als *Oxyde* oder als *Metalle* enthaltend betrachten, und die Frage, ob die Säuren überhaupt Wasserstoffsäuren sind oder nicht, kann in der Entscheidung nicht abhängig seyn von der unsicheren atomistischen Constitution der Oxyde von der Formel M_2O_3, wohl aber wird die endliche Lösung derselben uns zwingen können, der Zusammensetzung der Sesquioxyde einen anderen Ausdruck zu geben.

Es wird in der That der Theorie der Aequivalente, des Ersatzes im chemischen Wirkungswerth nach bestimmten unwandelbaren Gewichtsverhältnissen nicht minder Gewalt angethan, wenn wir sagen: ein Aequivalent Kali (enthaltend ein Aequivalent Metall) verdrängt aus einem Eisenoxydulsalz ein Aequivalent Oxydul (enthaltend ein Aequivalent Metall), aus einem Eisenoxydsalz dagegen verdrängen drei Aequivalente Kali (drei Aequivalente Metall) nur ein Aequivalent Oxyd (enthaltend zwei Aequivalente Metall), als wenn wir annehmen, ein Aequivalent Kalium = 39,2, oder ein Aequivalent Wasserstoff = 1 hätten in Bezug auf Eisenoxydulsalze gleichen chemischen Wirkungswerth, wie 28 Eisen, in Bezug auf Eisenoxydsalze dagegen seyen sie äquivalent mit 18,66 ($\frac{2}{3} \times 28$) Eisen. Die Thatsache der chemischen Aequivalenz einer und derselben Gewichtsmenge des einen Metalls, des Kaliums, oder des Wasserstoffs, mit verschiedenen Gewichtsmengen des anderen Metalls, des Eisens, ist zweifellos, aber nicht die Interpretation. So wie das Eisen je nach dem Zu-

stand, in welchem es in einer Verbindung enthalten ist, gegen eine und dieselbe Gewichtsmenge eines anderen Elements bald in dem Gewichtsverhältnifs von 28 (O = 8), bald in dem von 18,66 den gleichen chemischen Wirkungswerth zeigt, so mufs auch ein und derselbe electrische Strom (dieselbe Electricitätsmenge), die z. B. aus einer Kaliumverbindung 39,2 Gewichtstheile Kalium (oder ein Gewichtstheil Wasserstoff), aus einer Silberverbindung 108 Theile Silber in Freiheit setzt, aus einem Eisenoxydulsalz 28 Gewichtstheile Eisen, aus einem Eisenoxydsalz dagegen nur 18,66 Gewichtstheile des nämlichen Metalls ausscheiden; es ist dieſs nicht anders möglich, denn es ist in der That *ein Aequivalent* des Radicals (oder der Säure) in der Eisenoxydverbindung nicht mit 28 Theilen, sondern mit 18,66 Theilen Metall verbunden. Wir haben allen Grund, anzunehmen, dafs uns das Aequivalent und die Lagerungsweise der Atome bei den einbasischen organischen Säuren genauer bekannt ist, als die nämlichen Verhältnisse bei den Sesquioxyden; denn während das Aequivalent dieser organischen Verbindungen mit gleicher Schärfe festgestellt werden kann, wie das jeder unorganischen Verbindung von entschiedenem chemischen Character, sind dieselben durch ihre Flüchtigkeit und die Mannigfaltigkeit der Richtungen, in welche ihre kleinsten Theilchen verschoben werden können, wie durchsichtig für uns; sie gestatten Blicke in die innere Construction und Anordnung der kleinsten Theilchen, die uns mehr und mehr Aufschlüsse geben, und die ihrerseits unverkennbar darauf hindeuten, dafs die Zeit vorüber ist, wo die Verbindungsverhältnisse der unorganischen Chemie denen der organischen Chemie als Modell dienten. Die Reform der Chemie in dieser Richtung ist von Gerhardt angebahnt, und es unterliegt keinem Zweifel, sie wird sich Geltung verschaffen.

Ueber die Isomorphie der Vitriole;

von *Weltzien*.

Rammelsberg's Arbeit: „über das Verhältnifs, in welchem isomorphe Körper zusammen krystallisiren, und den Einfluſs derselben auf die Form der Krystalle“ *) veranlafst mich zu der Mittheilung, dafs auch ich schon seit längerer Zeit mit einer Untersuchung in ganz ähnlicher Richtung beschäftigt bin, und eine grofse Anzahl von Analysen zu diesem Zweck theils selbst ausgeführt habe, theils durch meine Assistenten habe ausführen lassen.

Meine Untersuchungen führten mich zur Ueberzeugung der Nothwendigkeit, neue Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse der in Frage kommenden Salze bei verschiedenen Temperaturgraden anstellen zu lassen. Mit dieser Arbeit ist mein Assistent Hr. Tobler gegenwärtig beschäftigt und wird dieser den ersten Theil seiner Untersuchungen, umfassend: „die Löslichkeitsverhältnisse der schwefelsauren Bittererde, des Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Manganvitriols und der Verbindungen derselben mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd“, demnächst in diesen Annalen bekannt machen.

Obgleich die von mir begonnene Arbeit bisher noch geringe Resultate geliefert hat, so stehe ich doch nicht an, dieselben zu veröffentlichen, um so mehr, als ich damit auch den Schein von mir fern halten möchte, als seyen meine vorliegenden Untersuchungen durch die Arbeit von Rammelsberg inducirt worden.

Die bekannte Erscheinung, dafs bei der fractionirten Krystallisation eines Gemenges von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniumoxyd und schwefelsaurem Kobaltoxydu-

*) Pogg. Annalen XCI, 331.

Ammoniumoxyd zuerst kobaltreichere, dann nickelreichere Krystallisationen gewonnen werden, führte mich zunächst zu der Untersuchung, bis zu welchem Minimum die Menge des einen Salzes in den Krystallen des andern herunter gebracht werden könne. Diese Minima bezeichne ich als die Resultirende der Stärke der Adhäsion einerseits der beiden Salze unter sich und anderseits dieser zum Wasser *).

Die Schwierigkeit der genauen Trennung des Nickeloxyduls vom Kobaltoxydul, bei der Nothwendigkeit einer grofsen Reihe von Analysen, führten mich dazu, diese Verhältnisse zunächst bei Anwendung der Lösungen zweier für sich nicht isomorphen Salze zu erforschen, welche aber zusammen theils in der Form des einen, theils in der Form des andern krystallisiren. Ich wählte dazu die Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefelsaurem Zinkoxyd, Eisen- und Nickeloxydul, und suchte also zu ermitteln, bis zu welchem Maximum die letzteren Salze noch in die Krystalle des Kupfervitriols eintreten können, ohne dafs dessen Krystallform dabei eine Aenderung erleidet; wie grofs ferner die Menge des Kupfervitriols in den gemischten Krystallisationen dieses Salzes mit Zink, Eisen und Nickelvitriol seyn kann, während die Krystallform die der letztgenannten Vitriole bleibt. Eine ganz ähnliche Frage hatte sich auch Rammelsberg (l. c. S. 322) gestellt.

Die betreffenden zwei Salze wurden zu gleichen Aequivalenten angewendet, zur Analyse nur die gut ausgebildeten einzelnen Krystalle ausgesucht und die Mutterlauge ein wenig erwärmt, um kleine ausgeschiedene Krystallisationen wiederum zu lösen. Natürlich blieb in dem Mafse, als Krystalle sich bildeten, welche reicher an dem einen Salze waren, eine

*) Mein Grundrifs der theoretischen Chemie S. 43. Karlsruhe 1854.

Mutterlauge zurück, welche mehr von dem andern Salze enthielt.

Versuche mit schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd.

Form des Kupfervitriols :

in 100 Salz :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	
ZnO	1,50	1,77	1,82	2,10	2,15	2,19	2,23	2,29	2,36	2,37	pC.
CuO	30,20	29,80	30,04	nicht best.	28,32	30,08	29,54	nicht best.	29,61	30,01	„

Form des Zinkvitriols :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
ZnO	18,95	19,37	19,88	19,80	19,89	20,54	21,30	21,06	22,88	23,28	23,77	pC.
CuO	10,80	8,89	7,90	8,21	7,96	nicht best.	n. best.	7,54	4,41	3,37	3,65	„

Versuche mit schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul.

Hier bildeten sich zuerst Krystalle von der Form des Eisenvitriols :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
FeO	18,46	15,72	14,42	13,78	12,84	11,91	pC.
CuO	8,24	11,62	13,09	13,24	13,44	14,91	„

Form des Kupfervitriols :

	I.	II.	
FeO	2,42	2,84	pC.
CuO	nicht bestimmt	35,32	„

Versuche mit schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Nickeloxydul.

Es bilden sich zuerst Krystalle in Form des Kupfervitriols :

	I.	II.	III.	
NiO	1,25	1,07	1,26	pC.
CuO	31,60	29,82	31,56	„

Form des Nickelvitriols :

	I.	II.
NiO	18,46	18,27 pC.
CuO	8,16	9,19 „

Rechnet man nun die Gewichtsmengen von Zinkoxyd, Eisen- und Nickeloxydul, welche sich in den Krystallisationen auf 100 Gewichtstheile Kupferoxyd vorfanden, so ergeben sich folgende Werthe :

CuO	:	ZnO	:	FeO	:	NiO
Form des Kupfervitriols :						
100 :		4,9		11,2		4,0
		5,9				3,6
		6,0				3,9
		7,6				
		7,3				
		7,5				
		7,9				
		7,9				

Monoklinometrische Form :

CuO	:	ZnO	:	FeO	:	NiO
100 :		175		80,1		198
		217		96		226
		251		104		
		241		110		
		249		135		
		278		224		
		517				
		690				
		651				

Somit ist nach meinen Untersuchungen, bei Beibehaltung der Form des Kupfervitriols, das Maximum des eintretenden

NiO = 1,26 pC.
ZnO = 2,37 „
FeO = 2,84 „

oder nach Aequivalenten ungefähr wie

1 Mol. NiO : 23 Mol. CuO
1 „ ZnO : 13 „ „
1 „ FeO : 8 „ „

oder auf die Vitriole gerechnet, bei der Annahme, dafs die eintretenden Nickel-, Zink- und Eisenvitriole 5 Aeq. Krystallwasser enthalten, wie es die Vorstellung der Isomorphie verlangt:

In 100 Theilen Nickel-Kupfervitriol 4,09 $\dot{N}i\ddot{S}$ + 5 aq. und 95,91 $\dot{C}u\ddot{S}$ + 5 aq.

In 100 Theilen Zink-Kupfervitriol 7,19 $\dot{Z}n\ddot{S}$ + 5 aq. und 92,81 $\dot{C}u\ddot{S}$ + 5 aq.

In 100 Theilen Eisen-Kupfervitriol 10,82 $\dot{F}e\ddot{S}$ + 5 aq. und 89,18 $\dot{C}u\ddot{S}$ + 5 aq.

Dafs diese Vitriole mit 5 Mol. Krystallwasser sich in der Krystallisation vorfinden, ist eine Voraussetzung, welche direct bei der geringen Menge dieser eintretenden Verbindungen schwer zu bestätigen ist. Ein krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul mit 5 Mol. Wasser ist nicht bekannt, eben so wenig ein derartiges schwefelsaures Nickeloxydul; vom schwefelsaurem Zinkoxyd aber beschreiben Schindler und Kühn derlei Krystallisationen *), jedoch ohne Angabe einer Krystallform.

Dagegen krystallisirt bekanntlich das schwefelsaure Manganoxydul mit 5 Mol. Krystallwasser und ist mit schwefelsaurem Kupferoxyd isomorph. Es war somit zu erwarten, dafs man bei den Krystallisationen aus den Lösungen eines Gemenges dieser beiden Salze Krystalle in der Form des Kupfervitriols, mit einer beträchtlicheren Menge von schwefelsaurem Manganoxydul, erhalten würde. Der Versuch hat aber diese Voraussetzung nicht bestätigt. Es stehen mir aber allerdings nur zwei Analysen zu Gebote, wobei überdiefs die verwendeten Krystalle nicht gut ausgebildet waren.

	I.	II.
MnO	2,35	0,86
CuO	29,43	31,38.

*) L. Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. III, S. 23.

Somit sind die in die Krystalle des Kupfervitriols eintretenden Mengen von Mangavitriol gleichfalls sehr gering. Gut ausgebildete Krystalle des Kupfermanganvitriols in monoklinometrischer Form habe ich bisher nicht erhalten können.

Aus meinen Untersuchungen geht nun hervor, dafs beim Eintreten der Krystallisation nach den Formen des Nickel-, Zink- und Eisenvitriols sich die Menge

des Nickeloxyduls von 1,2 auf 18,27
„ Zinkoxyds „ 2,3 „ 18,0
„ Eisenoxyduls „ 2,8 „ 11,9

oder

198 NiO
175 ZnO } auf 100 CuO erhöht.
80 FeO

Aehnliche Resultate erhielt auch Rammelsberg, und weder diesem Forscher, noch mir ist es gelungen, Krystalle in irgend einer der beiden Formen zu erhalten, deren Nickel-, Zink- oder Eisenmengen in die vorhandenen Lücken fielen.

Lefort*) nimmt bei den Krystallen des Zink-Eisenvitriols, welche in der Form des monoklinometrischen Systems krystallisiren, wirkliche Doppelsalze an, von der Normalzusammensetzung, dafs 3 Mol. Nickel-, Zink- oder Eisenvitriol auf 1 Mol. Kupfervitriol und 28 Mol. Krystallwasser kämen:

Kupfer-Zinkvitriol		in 100	Kupfer-Eisenvitriol		in 100
CuO	40	6,9	CuO	40	7,1
3 ZnO	121,5	21,3	3 FeO	108	19,3
4 SO^3	160	27,9	4 SO^3	160	28,6
28 aq.	252	43,9	28 aq.	252	45,0
	573,5	100,0		560	100,0.

Das Mittel meiner oben angegebenen neun Kupferoxydbestimmungen des Kupfer-Zinkvitriols giebt zufällig genau 6,9 pC. CuO.

*) Journ. f. pract. Chem. XLV, 105.

Die Zusammensetzung des Kupfer-Nickelvitriols wäre :

	CuO	40	7,1
3	NiO	112,5	19,9
4	SO^3	160	28,4
28	aq.	252	44,6
		564,5	100,0

Also ziemlich übereinstimmend mit den in meinen Analysen gefundenen Mengen.

Die Erscheinung, dafs der Nickel-, Zink- und Eisenvitriol in so geringen Mengen sich in den Krystallen des Kupfervitriols finden, veranlafst nun die Frage, ob hier wirklich ein Fall der Isomorphie vorliege, oder ob nicht die Erscheinung so aufzufassen wäre, dafs die Kupfervitriolkrystalle gewisse Mengen anderer Vitriole enthalten können, ohne die Krystallform zu verändern, dafs diese aber kein wesentlicher Bestandtheil der Krystalle sind. Bei vielen sehr gut krystallisirten Mineralien werden ja bei der Analyse Beimengungen gefunden, welche bei der Berechnung als nicht zur Zusammensetzung gehörend weggelassen werden. Auch krystallisiren bekanntlich viele Substanzen aus Lösungen, welche gewisse Verunreinigungen enthalten, in ganz besonders grofsen und deutlichen Krystallen heraus; ich erinnere an den Salmiak, welcher aus der rohen, mit brenzlichen Oelen beladenen Lauge in so grofsen, aber dunkelgefärbten Würfeln krystallisirt, wie dieselben aus reinen Lösungen nicht erhalten werden können, und doch wird Niemand behaupten wollen, dafs diese Dippel'schen Oele isomorph mit dem Salmiak sind. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich bei den unreinen, gefärbten Krystallen der Harnsäure, des salzsauren Guanins u. s. w.

Die Krystalle des Kupfervitriols mit diesen geringen Beimengungen der andern Vitriole verhalten sich übrigens beim Umkrystallisiren verschieden; so kann der Kupfervitriol

mit Beimengung von Nickel- und Zinkvitriol durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren von diesen Beimengungen vollständig befreit werden. Nicht so bei einer Beimengung von Eisenvitriol; ob gar nicht, oder erst nach wiederholten Krystallisationen, ist noch zu untersuchen.

Die monoklinometrischen Krystalle dieser drei genannten gemischten Vitriole zeigen, wie Lefort und Rammelsberg gleichfalls anführen, einen verschiedenen Habitus, so dafs bei den einen Combinationen vorkommen, welche den anderen fehlen.

Der Kupfer-Nickelvitriol verliert bald seinen Glanz und wird trübe; diese Erscheinung erinnert an das Verhalten der rhombischen Krystalle des schwefelsauren Nickeloxyduls.

Nimmt man nun in den vier Vitriolen sämmtliche Metalloxyde als isomorph an, so wäre die Formel für die Krystalle in Form des Kupfervitriols:

$$\left.\begin{matrix}Cu\\Ni\\Zn\\Fe\end{matrix}\right\} O, SO^3 + 5\ aq.$$

Und für die Krystalle des monoklinometrischen Systems:

$$\left.\begin{matrix}Cu\\Ni\\Zn\\Fe\end{matrix}\right\} O, SO^3 + 7\ aq.$$

oder die letzteren als Doppelsalze betrachtet:

$$3\left\{\begin{matrix}Ni\\Zn\\Fe\end{matrix}\right\} O, SO^3 + CuOSO^3 + 28\ aq.$$

Gegen die letztere Annahme würde allerdings sprechen, dafs die Analysen einen ziemlich wechselnden Gehalt an Kupferoxyd gaben, und zwar:

beim Kupfer-Zinkvitriol von 3,6 pC. 10,8 pC. CuO.

„ Kupfer-Eisenvitriol „ 8,2 „ 14,9 „ „

Der Grund könnte vielleicht darin liegen, dafs, indem die ersten Krystalle sich aus einer kupferreicheren Lösung

bilden, denselben Kupfervitriol bis zu einem gewissen Grade anhängen kann, und umgekehrt bei den späteren Krystallisationen, wo die Mutterlauge reicher an den anderen Vitriolen geworden ist, diese adhäriren. Also eine Erscheinung, wie sie auch beim Kupfervitriol angenommen werden kann.

Beim Kupfer-Nickelvitriol zeigen die Bestandtheile nur geringe Schwankungen, es liegen aber auch allerdings nur zwei Analysen dieser Verbindung vor.

Die Krystalle des in monoklinometrischer Form krystallisirten Kupfer-Zinkvitriols zeigen beim Wiederauflösen und langsamer fractionirter Krystallisation die Erscheinung, dafs sich zuerst Krystalle in der Form des Kupfervitriols (mit einem Gehalte von 1,5 bis 2,0 pC. Zinkoxyd), dann Krystalle des Kupfer-Zinkvitriols (mit einem Gehalt von 3,6 pC. CuO) ausscheiden, und endlich, da die Lösung durch die erste Krystallisation kupferärmer wurde, zuletzt neben dem Kupfer-Zinkvitriol sich auch Krystalle von Zinkvitriol bilden. Betrachtet man daher diesen Kupfer-Zinkvitriol als ein Doppelsalz, so tritt bei der Wiederauflösung eine theilweise Zersetzung desselben ein, oder es kann, bei der Annahme, dafs die Krystallbildung nur in einem Nebeneinanderkrystallisiren unter Umständen isomorpher Substanzen bestünde, diese Erscheinung nur durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Vitriole erklärt werden.

Aufser in diesen Vitriolen tritt nun der Kupfervitriol auch im schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniumoxyd und schwefelsauren Kupferoxyd-Kali im monoklinometrischen System krystallisirt auf, und ist dieses Doppelsalz isomorph mit diesen correspondirenden Salzen der übrigen Vitriole.

Als ich nun zu einer Lösung von Kupfer-Zinkvitriol schwefelsaures Ammoniumoxyd fügte, so erhielt ich sehr wohl ausgebildete Krystalle von der Krystallform und dem Habitus des schwefelsauren Zinkoxyd-Ammoniumoxyds, welche aber eine schwach-bläuliche Farbe besafsen.

Die Analyse ergab :

	I.	II.	III.	IV.
CuO	3,33	3,75	3,89	5,00
ZnO	15,77	15,69	15,57	14,56
SO^3	—	—	—	39,00.

Bei der Annahme, diese Krystalle wären das Lefort'sche Doppelsalz, in welchem 4 Mol. Wasser durch 4 Mol. schwefelsaures Ammoniumoxyd ersetzt wären

$$\left.\begin{matrix}3\ ZnO\\ CuO\end{matrix}\right\}, 4\ SO^3 + 4\ NH^4O, SO^3 + 24\ aq.$$

würden erforderlich seyn :

	CuO	40,0	5,00
3	ZnO	121,5	15,16
4	AmO	104,0	12,98
8	SO^3	320,0	39,92
24	aq.	216,0	26,94
		801,5	100,00.

Die Krystallisationen I, II und III wurden umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle gaben :

CuO 0,97 pC.

ZnO 18,30 „

Somit müfste, bei der Annahme, die zur Wiederauflösung verwendeten Krystalle wären ein Doppelsalz gewesen, gleichfalls eine Zersetzung desselben eingetreten seyn.

Karlsruhe, im Juli 1854.

Notiz über die Zusammensetzung einiger Gneise; von *Franz Schönfeld* und *H. E. Roscoe.*

Dr. A. Streng hat in seinem „Beitrag zur Theorie der vulkanischen und plutonischen Gesteinsbildungen“ *) gezeigt,

*) Pogg. Annalen [3] XXX, 408.

dafs das für die isländischen und kaukasischen Gebirgsbildungen von Bunsen nachgewiesene Gesetz sich, wie es der Letztere gleich anfangs vermuthet hat, auch auf ältere plutonische Bildungen und namentlich auf die Granite des Riesengebirgs und der Centralcarpathen erstreckt.

Von Dr. v. Tribolet sind die Beziehungen dieses Gesetzes in seiner Arbeit: „Ueber die Zusammensetzung der quarzführenden Porphyre“ *) noch weiter verfolgt worden, indem er zwischen den verschiedenen Gesteinen der Porphyrgruppe dieselben mathematischen Verknüpfungen nachwies, welche zwischen den trachytischen und basaltartigen Bildungen einerseits und zwischen den granitischen und syenitischen anderseits bestehen.

Die nachstehende Notiz liefert einen kleinen Beitrag zu diesen Beobachtungen, indem daraus hervorgeht, dafs sich dasselbe Gesetz auch bei Gneis-, Glimmerschiefer- und Protogingebirgen wieder findet, und zwar bei Gesteinen, die in weit von einander entlegenen Punkten der Erde auftreten.

Zur Berechnung der Analysen diente die in „den vulkanischen Gesteinsbildungen Islands“ **) entwickelte Formel

$$\alpha = \frac{s - S}{S - a}.$$

Um die mit Hülfe von α berechnete Zusammensetzung unabhängiger von den einzelnen Beobachtungsfehlern der Analysen zu erhalten, wurde der Werth von α nicht blofs aus dem Kieselsäuregehalt, sondern auch aus den übrigen Bestandtheilen berechnet, und das Mittel der so gefundenen Zahlen der Berechnung zum Grunde gelegt.

Das erste der von uns analysirten Gesteine (I) ist ein Glimmerschiefer vom rechten Ufer der Eisack, dicht unterhalb

*) Diese Annalen LXXXVII, 327.

**) Pogg. Annalen [3] XXIII, 197.

Brixen. Das Handstück war von Hrn. Prof. Bunsen einer Felsart entnommen, welche den mittleren Typus der dort mit vielen ungleichartigen Gesteinsvarietäten durchzogenen Gebirgsmasse zu repräsentiren schien. Das aus vorherrschendem Glimmer mit Quarz und Feldspath bestehende Handstück war von grauer Farbe, körnig-schuppiger Beschaffenheit und seiner ganzen Masse nach von Granat durchschwärmt. Spec. Gewicht 3,1410.

Das zweite Gestein (II) ist ein körnig-streifiger Gneis von Cachoëira da Campo in Brasilien. Man kann in demselben deutlich Orthoklas, Quarz und Glimmer erkennen; wo das Gestein eine mehr gelblichgraue Farbe zeigt, fehlen die Glimmerindividuen fast ganz, an andern Stellen wieder herrschen sie vor. Spec. Gewicht 2,6128.

Das dritte (III) der Analyse unterworfene Gestein stammt von der Nordseite des Montblanc, mehrere hundert Fufs unter dem höchsten Gipfel desselben, daher ungefähr 15,200 Fufs engl. über dem Meeresspiegel, wo die Felsen aus dem Schnee hervorragen; dasselbe ist bekanntlich Protogin, von der diesem Gestein eigenthümlichen Beschaffenheit. Spec. Gewicht 2,7088.

Die vierte (IV) Analyse bezieht sich auf einen grobflaserigen Gneis aus Norberg in Schweden. Derselbe besteht aus fleischrothem, deutlich spaltbarem Orthoklas mit einzelnen weniger hervortretenden Partieen von graulichweifsem Oligoklas, neben Quarz von kleinmuscheligem Bruch. Die grauschwarzen, perlmutterglänzenden Glimmerblättchen zeigen eine in paralleler Richtung zusammengehäufte Gruppirung, wodurch das Gestein ein mehr flaseriges als schieferiges Gefüge annimmt. Spec. Gewicht 2,6374.

Das Gestein der fünften Analyse (V), von derselben Localität, bildet einen Uebergang von Gneis in Granit, und stellt ein feinkörniges Gemenge von Orthoklas mit Quarz dar;

es enthielt schwache Spuren von Schwefelkies und Molybdänglanz. Spec. Gewicht 2,0201.

	Analyse I	Wasserfrei in 100	Berechn. Zusammensetzung für $a = 0{,}4473$
SiO_3	69,45	68,91	67,96
Al_2O_3	14,24	20,61	19,15
FeO	6,54		
CaO	2,66	2,65	4,67
MgO	1,35	1,34	2,32
KO	2,52	2,50	2,41
NaO	4,02	3,99	3,49
HO	0,52	100,00	100,00.
	101,30.		

	Analyse II	Wasserfrei in 100	Berechn. Zusammensetzung für $a = 0{,}5989$
SiO_3	67,32	66,35	66,10
Al_2O_3	16,08	20,37	20,20
FeO	4,52		
CaO	3,87	3,81	5,35
MgO	1,54	1,52	2,75
KO	5,08	5,01	2,25
NaO	2,98	2,94	3,35
HO	0,43	100,00	100,00.
	101,82.		

	Analyse III	Wasserfrei in 100	Berechn. Zusammensetzung für $a = 0{,}2942$
SiO_3	71,41	72,98	70,27
Al_2O_3	14,45	17,40	17,85
FeO	2,58		
CaO	2,49	2,55	3,80
MgO	1,11	1,13	1,78
KO	2,77	2,83	2,63
NaO	3,05	3,11	3,67
HO	1,25	100,00	100,00.
	99,11.		

	Analyse IV	Gefunden in 100	Berechnet für $\alpha = 0{,}2324$
SiO_3	74,51	73,65	72,17
Al_2O_3	13,05	16,69	17,01
FeO	3,85		
CaO	3,26	3,22	3,40
MgO	0,48	0,55	1,03
KO	2,31	2,28	2,62
NaO	3,64	3,61	3,77
	101,10	100,00	100,00.

	Analyse V	Gefunden in 100	Normaltrachytische Masse
SiO_3	76,55	75,69	76,67
Al_2O_3	12,86	13,51	14,23
FeO	0,85		
CaO	2,47	2,45	1,44
MgO	0,12	0,12	0,28
KO	5,29	5,24	3,20
NaO	3,03	2,99	4,18
	101,17	100,00	100,00.

Es scheint daher auch diesen Analysen zufolge, als ob das Mischungsgesetz der plutonischen Gesteine ein allgemeines sey. Ist dieses wirklich der Fall, so bietet sich dadurch ein untrügliches Mittel dar, die so räthselhaften metamorphischen Gneisbildungen an ihrer chemischen Zusammensetzung zu erkennen und von den ursprünglichen Bildungen dieser Art auf chemischem Wege zu unterscheiden.

Heidelberg, den 24. Juli 1854.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure; von *John Stenhouse*.

In Gmelin's Handbuch der Chemie (4. Aufl., Bd. V, S. 683) findet sich eine Angabe von Marchand, nach welcher Pikrinsäure von Brom nicht zersetzt werde. Da mir dieſs aus mehreren Gründen höchst unwahrscheinlich schien, fand ich mich veranlaſst, die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche anzustellen. — Die Pikrinsäure, die zur Untersuchung diente, war aus dem Harz der Xanthorrhoea hastilis (dem gelben Harz von Botany-Bay) durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellt worden. Dieses Harz, von dem das Pfund dermalen 4 bis 6 Pence kostet, liefert nahezu die Hälfte seines Gewichtes Pikrinsäure und ist demnach bei weitem das beste Material zur Darstellung dieser Säure.

Pikrinsäure wurde mit Wasser und Brom in einer Retorte, die so mit einem Kühlapparat versehen war, daſs das Abdestillirende wieder verdichtet wurde und zurückfloſs, erhitzt. Da Kork der leichten Zersetzbarkeit durch die Bromdämpfe wegen nicht angewandt werden konnte, wurden die verschiedenen Theile des Apparates vermittelst Gyps untereinander verbunden. Das Gemisch wurde so mehrere Stunden gekocht und so oft alles Brom verschwunden war, eine neue Menge durch das Kühlrohr eingegossen und das Erhitzen fortgesetzt.

Bei dieser Behandlung erhält man Brompikrin und Bromanil, ohne daſs andere Producte — auſser Bromwasserstoffsäure — in beträchtlicher Menge erzeugt würden. Permanente Gase treten nur in verhältnifsmäſsig geringer (gegen Ende der Operation zunehmender) Menge auf. Sie enthalten keine Kohlensäure, bestehen wesentlich aus Stickstoff und Oxydationsstufen des Stickstoffs, namentlich Stickoxyd;

und werden wahrscheinlich nur durch Zersetzung des Brompikrins erzeugt. Es scheint darnach, als zerfalle die Pikrinsäure bei Behandlung mit Brom gerade auf in Bromanil und Brompikrin; etwa nach dem Schema :

$$2C_{12}H_2(NO_4)_3O_2 + 28\,Br = C_{12}Br_4O_4 + 6\,C_2Br_3(NO_4) + 6\,HBr.$$

Brompikrin. $C_2Br_3NO_4$. — Destillirt man die bei dieser Behandlung erzeugten Producte, so erhält man von überschüssigem Brom gelb gefärbtes Brompikrin als unter dem gleichzeitig überdestillirten Wasser befindliche ölartige Flüssigkeit. Es wurde mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron gewaschen, und zur vollständigen Entfernung des Broms mit Quecksilber geschüttelt. — Mit Wasser kann das Brompikrin destillirt werden ohne Zersetzung zu erleiden; es geht dabei, obgleich sein Siedepunkt höher liegt wie 100° C., mit einem Theil des Wassers zuerst über. Die mit Chlorcalcium entwässerte Substanz dagegen läfst sich wohl bis zum beginnenden Sieden erhitzen, ohne sich zu zersetzen, aber noch ehe sie vollständig siedet tritt (unter Bildung brauner Dämpfe) theilweise Zersetzung ein, selbst wenn man die Destillation in einem Strom von kohlensaurem Gas vornimmt. Da demnach auf Reinigung des entwässerten Brompikrins durch Destillation Verzicht geleistet werden mufste, wurde dasselbe, nachdem man sich davon überzeugt hatte, dafs es kein Chlorcalcium auflöst, von diesem abfiltrirt. So dargestelltes Brompikrin gab in drei Brombestimmungen : 85,1; 85,2 und 85,6 pC. Brom. Die Formel : $C_2Br_3(NO_4)$ verlangt nur 80,54 pC. Brom. Aus den Analysen ergiebt sich also, dafs das analysirte Product unrein war. Es enthält offenbar einen bromreicheren Körper, wahrscheinlich Bromkohlenstoff (C_2Br_4) beigemengt, der bei dem lang fortgesetzten Erhitzen des Brompikrins mit Brom leicht aus diesem entstehen konnte.

Es schien daher nöthig, Brompikrin auf eine andere Weise, bei der eine solche Umwandlung weniger zu befürchten

war, darzustellen. Es geschah diefs nach genau derselben Methode, nach welcher ich vor mehreren Jahren Chlorpikrin darstellte: durch Destillation von Pikrinsäure mit einer Lösung von Bromkalk. Das erhaltene Brompikrin wurde mit kohlensaurem Natron gewaschen, mit Quecksilber geschüttelt, vermittelst Chlorcalcium entwässert und analysirt.

I. 0,6645 Grm. mit Aetzkalk verbrannt gaben 1,2495 Grm. Bromsilber.

II. 0,5225 Grm. gaben 0,9825 Grm. Bromsilber.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_2	12	4,03	—	—
Br_3	240	80,54	80,01	80,02
NO_4	46	15,43	—	—
$C_2Br_3NO_4$	298	100,00.		

Das Brompikrin ist eine farblose Flüssigkeit; weit schwerer als Wasser; es riecht dem Chlorpikrin äufserst ähnlich; seine Dämpfe greifen die Augen heftig an. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird von salpetersaurem Silberoxyd im ersten Augenblick nicht gefällt; beim Stehen in der Kälte scheidet sich nach kurzer Zeit, beim Erhitzen augenblicklich Bromsilber aus. Bei raschem Erhitzen zerfällt das Brompikrin mit explosionsartiger Zersetzung in Gase. — Das Brompikrin ist demnach eine weit weniger beständige Verbindung, als das Chlorpikrin, dem es seinen sonstigen Eigenschaften nach sehr nahe steht.

Bromanil. $C_{12}Br_4O_4$. — Wenn man von den durch Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure erhaltenen Producten das Brompikrin abdestillirt hat, bleibt in der Retorte eine im Wesentlichen aus Bromanil mit etwas noch unzersetzter Pikrinsäure bestehende Masse. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser konnte die Pikrinsäure leicht entfernt werden und

es blieben zuletzt rothgelbe Krystallschuppen von Bromanil. Diese enthalten noch eine geringe Menge einer rothen harzartigen Substanz, die, da sie in Alkohol sowohl als in Aether weit löslicher ist, als das Bromanil, sich leicht wegnehmen läfst.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Bromanil erhalten als prachtvoll goldglänzende Krystallschuppen, im Ansehen dem Chloranil oder dem Jodblei äufserst ähnlich. Es schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt sehr leicht in schwefelgelben Krystallen. Es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich wenig in kaltem Alkohol oder Aether, in siedendem Alkohol dagegen in beträchtlicher Menge.

Die Analyse der aus Alkohol krystallisirten Substanz gab folgende Resultate :

0,3695 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,2325 Grm. Kohlensäure. (Die geringe Menge des gefundenen Wassers entsprach 0,19 pC. Wasserstoff.)

0,3925 Grm. Substanz mit Aetzkalk verbrannt gaben 0,6985 Grm. Bromsilber.

	Theorie		Versuch
C_{12}	72	16,98	17,16
Br_4	320	75,47	75,73
O_4	32	7,55	7,11
$C_{12}Br_4O_4$	424	100,00	100,00.

Bromhydranil. $C_{12}Br_4H_2O_4$. — Wenn man durch in Alkohol vertheiltes Bromanil unter Erwärmen schweflige Säure leitet, so löst sich allmälig alles unter vollständiger Entfärbung auf. Durch Verdunsten dieser Lösung erhält man farblose, perlglänzende Krystalle von Bromhydranil. — Beim Kochen von Bromanil mit wässeriger schwefliger Säure wird ebenfalls Bromhydranil erzeugt, aber nur äufserst langsam, da Bromanil und Bromhydranil beide in Wasser nur sehr wenig löslich sind.

Das Bromhydranil löst sich leicht in Alkohol und Aether; in Wasser ist es fast unlöslich und wird von Wasser aus der concentrirten alkoholischen Lösung als weifses Krystallpulver gefällt. Es schmilzt beim Erhitzen und sublimirt leicht als zarte farblose Blättchen.

0,9412 Grm. des aus Alkohol krystallisirten Bromhydranils gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5915 Grm. Kohlensäure und 0,0485 Grm. Wasser.

	Theorie		Versuch
C_{12}	72	16,90	17,14
Br_4	320	75,12	—
H_2	2	0,47	0,55
O_4	32	7,51	—
$C_{12}Br_4H_2O_4$	426	100,00.	

Bromanilsäure. $C_{12}Br_2H_2O_8$. — Wird Bromanil in warme Kalilauge eingetragen, so löst es sich rasch mit Purpurfarbe auf und es scheiden sich bald tiefbraunrothe Nadeln eines Kalisalzes aus, das in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist. In Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. Die Krystalle wurden mit Alkohol ausgewaschen, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,3250 Grm. gaben 0,1430 Grm. schwefelsaures Kali.

0,2575 Grm. gaben 0,2475 Grm. Bromsilber.

Das Salz enthält nach diesen Bestimmungen (wie das von Erdmann analysirte chloranilsaure Kali) zwei Aequivalente Wasser, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Theorie		Versuch
C_{12}	72	18,35	—
Br_2	160	40,77	40,87
H_2	2	0,51	—
K_2	78,4	19,98	19,78
O_{10}	80	20,39	—
$C_{12}Br_2K_2O_8 + 2$ aq.	392,4	100,00.	

Die wässerige Lösung des bromanilsauren Kalis zeigt ein ganz ähnliches Verhalten zu Metallsalzen, wie die des chloranilsauren Kalis. Sie giebt mit den meisten Salzen der schweren Metalle und mit denen des Bariums schwer lösliche Niederschläge, deren Farbe den durch chloranilsaures Kali erzeugten meist sehr nahe steht.

Setzt man zur wässerigen Lösung des bromanilsauren Kalis, oder zur Lösung des Bromanils in warmer Kalilauge, Schwefelsäure oder Salzsäure, so verschwindet bald die Purpurfarbe und es setzt sich allmälig die Bromanilsäure in schön glänzenden Krystallschuppen von röthlicher Farbe ab, die nach dem Trocknen bronzefarben erscheinen. (Essigsäure bewirkt diese Fällung nicht.)

0,2735 Grm. dieser Krystalle mit Aetzkalk verbrannt gaben 0,3465 Grm. Bromsilber.

	Theorie		Versuch
C_{12}	72	24,16	—
Br_2	160	53,69	53,91
H_2	2	0,69	—
O_6	64	21,46	—
$C_{12}Br_2H_2O_6$	298	100,00.	

Die Bromanilsäure ist in Wasser und in Alkohol mit Purpurfarbe löslich; ihre Lösung in Aether ist gelb und wird durch Zusatz von Alkohol purpurroth.

Längeres Kochen des Bromanils mit Wasser scheint ebenfalls Bromanilsäure, wenn auch nur in geringer Menge, zu erzeugen; wenigstens nimmt Wasser bei fortgesetztem Kochen mit Bromanil allmälig eine violetrothe Färbung an.

Bromanilamid. $C_{12}N_2Br_2H_4O_4$. — Diese Verbindung wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas zu in erwärmtem Alkohol vertheiltem Bromanil. Sie entsteht auch, wenn man Bromanil mit Alkohol und wässerigem Ammoniak erwärmt; doch ist die auf diesem Weg erhaltene

Menge des Amids geringer, als bei Anwendung wasserfreier Substanzen, während mehr von dem in Alkohol löslichen bromanilamsauren Ammoniak entsteht.

Das Bromanilamid ist ein braunrothes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Krystallpulver. Es sublimirt unter theilweisem Verkohlen in braunen Krystallen. Zur Analyse wurde es in etwas Kali enthaltendem Weingeist gelöst und mit Essigsäure gefällt.

0,2555 Grm. gaben 0,3255 Grm. Bromsilber.

	Theorie		Versuch
C_{12}	72	24,32	—
N_2	28	9,46	—
Br_2	160	54,06	54,21
H_4	4	1,35	—
O_4	32	10,81	—
$C_{12}N_2Br_2H_4O_4$	296	100,00.	

Bromanilamsäure. — Auch zu wässerigem Ammoniak scheint das Bromanil sich dem Chloranil ganz analog zu verhalten. Die rothbraune Lösung des Bromanils in starkem wässerigem Ammoniak giebt tief braunrothe Nadeln eines Salzes, das bromanilamsaures Ammoniak zu seyn scheint. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wird durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Bromanilamsäure als fast schwarze Nadeln ausgeschieden; während, wenn dabei Erhitzung nicht sorgfältig vermieden wird, Entfärbung eintritt und sich Krystalle ausscheiden, die ganz das Ansehen der Bromanilsäure haben.

Beitrag zur Kenntnifs der Amyläthersäuren einiger mehrbasischen organischen Säuren;

von *E. Breunlin* von Weifsenau.

Von den Aethersäuren der Weinsäure, Citronsäure und Aepfelsäure, die sich mit Amylalkohol darstellen lassen, ist nur die Amylweinsäure und einige ihrer Verbindungen von Balard*) beschrieben worden. Ueber Amylcitronensäure und Amyläpfelsäure liegen keine Untersuchungen vor; Desmondesir erwähnt in einer von ihm 1851 publicirten kurzen Notiz**) nur der Existenz mehrerer Methylcitronensäuren, sowie der Methyl- und Aethyläpfelsäure; auf die entsprechenden Amylverbindungen dieser Säuren scheint er seine Versuche nicht ausgedehnt zu haben.

Auf die Veranlassung und unter der Leitung von Prof. Will habe ich mich in dem chemischen Laboratorium zu Giefsen mit der Untersuchung der Amyläthersäuren der obengenannten mehrbasischen Säuren beschäftigt.

Amylweinsäure.

Fein zerriebene krystallisirte Weinsäure wurde mit rectificirtem Amylalkohol im Gewichtsverhältnifs von 150 : 88 zusammengebracht und bei einer Temperatur von etwa 130° mehrere Tage lang digerirt. Die Weinsäure löste sich allmälig im Amylalkohol auf, der Geruch des letzteren verschwand, und die Lösung bildete eine syrupartige, gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei langsamem Erkalten zu warzenförmigen schmierigen Krystallen erstarrte.

Die so erhaltene Verbindung riecht kaum nach Fuselöl; sie hat einen höchst bitteren Geschmack und wird bei

*) Ann. de Chim. et Phys. [3] XII, 309.

**) Compt. rend. XXXIII, 227.

geringem Erwärmen wieder flüssig. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, wobei ein geringer Rückstand von Weinsäure bleibt, und nur sehr schwer in wenig Wasser; aus der wässerigen Lösung wird die Säure durch mehr Wasser in öligen Tropfen wieder abgeschieden.

Amylweinsaurer Baryt. — Die wässerige Lösung der Amylweinsäure, die stark sauer reagirte, wurde unter Erwärmen mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wobei ein dicker zäher Schaum über der wässerigen Lösung stand, der den überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt, weinsauren und auch amylweinsauren Baryt in sich schlofs. Nach dem Auswaschen desselben mit Wasser wurde er mit heifsem Alkohol behandelt, welcher den amylweinsauren Baryt aufnahm. Aus dieser Lösung konnten keine Krystalle erhalten werden; Wasser fällte daraus das Salz in weifsen amorphen Flocken, die bei 100° zu einer harzartigen Masse zusammenschmolzen. Als dieselbe beim Trocknen nach längerer Zeit nicht mehr an Gewicht verlor, bestimmte ich darin den Barytgehalt und erhielt aus:

0,5345 Grm. des Salzes 0,215 Grm. schwefelsauren Baryt = 26,43 pC. Baryt, woraus sich die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Ba\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{12}$ berechnen läfst, die 26,63 pC. Baryt verlangt.

Dieses amorphe Salz liefs sich auf keine Weise in das nachfolgende krystallisirte wasserhaltige Barytsalz der Amylweinsäure verwandeln.

Die bei der Neutralisation der Amylweinsäure mit kohlensaurem Baryt entstehende wässerige Lösung wurde abfiltrirt und eingedampft; aus der concentrirten Lösung krystallisirten farblose perlmutterglänzende Blättchen, welche beim Trocknen bei gelinder Wärme Fettglanz annahmen und matt wurden; bei 100° wurden sie zersetzt.

Die Verbrennung des getrockneten Salzes mit Kupferoxyd gab aus 0,326 Grm. 0,159 Grm. Wasser und 0,398 Grm. Kohlensäure; in 0,326 Grm. Salz sind 0,083 Grm. Baryt, diese hielten zurück 0,0238 Grm. Kohlensäure.

0,351 Grm. Salz gaben bei der Barytbestimmung 0,136 Grm. schwefelsauren Baryt = 25,45 pC. Baryt.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes ist demnach :

Kohlenstoff	35,29	pC.
Wasserstoff	5,41	„
Sauerstoff	33,85	„
Baryt	25,45	„
	100,00.	

Es berechnet sich hieraus die Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ Ba \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{12} + 2\ aq.$$

welche verlangt :

18 C	108	35,34	pC.
17 H	17	5,56	„
13 O	104	34,03	„
BaO	76,6	25,07	„
	305,6	100,00.	

Amylweinsaures Kali. — Es wurde wie die übrigen Salze der Amylweinsäure aus dem wasserhaltigen oder wasserfreien Barytsalz durch Zersetzung desselben mittelst kohlensaurem Kali in wässeriger Lösung erhalten. Die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Verdampfen und Erkalten eine weifse krystallinische Salzmasse, die in der Kälte in Wasser wenig, in der Siedhitze leicht löslich ist. Durch Umkrystallisiren läfst sich das Salz leicht rein erhalten. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und nimmt Fettglanz an. Wasser benetzt die trockene Masse sehr schwer. Bei der Analyse ergaben 0,280 Grm. des Salzes 0,094 Grm.

$KOSO_3$ = 18,14 pC. KO, woraus sich die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\K\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{12}$ berechnet, welche 18,21 pC. KO verlangt.

0,920 Grm. des krystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,063 Grm. Wasser = 6,340 pC. HO. Die Formel : $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\K\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{12}$ + 2 aq. verlangt 6,847 pC. HO.

Amylweinsaures Natron. — Es wurde auf gleiche Weise erhalten, wie das Kalisalz. Aus der concentrirten Lösung des Salzes schieden sich erst durch längeres Stehen derselben im Vacuum über Schwefelsäure warzenförmige weiche Krystalle ab. Sie sind leicht löslich in Wasser, zersetzen sich bei 100° und lassen sich schwer umkrystallisiren.

0,556 Grm. des im leeren Raum getrockneten Salzes gaben 0,180 Grm. $NaOSO_3$ = 13,88 pC. NaO. Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{12}$ verlangt 12,81 pC. NaO.

Der Ueberschufs rührt von einer Verunreinigung des Salzes durch kohlensaures Natron her, das bei der Zersetzung des Barytsalzes etwas im Ueberschufs angewandt wurde.

Amylweinsaurer Kalk. — Ein Theil des wasserfreien amorphen Barytsalzes wurde in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Lösung dann mit kohlensaurem Kalk unter allmäligem Zusatz von Wasser neutralisirt, und das Filtrat zuerst im Wasserbade, dann über Schwefelsäure verdunstet. Es schied sich nach und nach eine krümliche Salzmasse aus, die sich leicht in Wasser löste und beim Trocknen bei 100° nicht zersetzt wurde.

0,292 Grm. des Salzes gaben 0,084 Grm. $CaOSO_3$ = 11,85 pC. CaO.

Es berechnet sich hieraus die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Ca\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{12}$, welche verlangt 11,71 pC. CaO.

Amylweinsaures Silberoxyd. — Vermischt man eine heifse concentrirte Lösung von amylweinsaurem Kali mit salpeter-

saurem Silberoxyd, so scheiden sich beim Erkalten diamantglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln des Silbersalzes ab; durch Waschen mit wenig Wasser und Pressen zwischen Filtrirpapier erhält man sie rein.

0,080 Grm. Salz gaben 0,026 Grm. Ag = 34,90 pC. AgO.

Die Formel $C_{10}H_{11}\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_{12}\\Ag\end{matrix}\right.$ verlangt 34,47 pC. AgO.

Dieses Salz ist schon von Balard mit ähnlichen Resultaten untersucht worden. Silberoxyd löst sich in der Kälte kaum in Amylweinsäure auf, beim Erwärmen damit scheidet sich metallisches Silber ab.

Amylweinsaures Bleioxyd. — Durch Zusammenbringen einer Lösung des amylweinsauren Kali's mit essigsaurem Bleioxyd entstand ein voluminöser, weifser Niederschlag, der sich sehr gut abfiltriren und auswaschen liefs.

Nach dem Trocknen bei 100° ergaben 0,250 Grm. des Niederschlags 0,130 Grm. PbO = 52 pC. PbO.

Das neutrale amylweinsaure Bleioxyd $C_{10}H_{11}\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_{12}\\Pb\end{matrix}\right.$ verlangt 34,37 pC. PbO.

Das von mir analysirte Salz ist demnach ein basisches, oder ein Gemenge mehrerer Bleisalze.

Die übrigen amylweinsauren Salze sind alle in Wasser löslich. Die meisten werden beim Kochen ihrer wässerigen Lösung nicht zersetzt, wohl aber beim Trocknen bei 100°.

Amylcitronensäure.

Diese Aethersäure wurde auf ganz ähnliche Weise wie die analoge Amylweinsäure erhalten. Bei längerem Digeriren von krystallisirter Citronensäure mit Fuselöl im Aequivalentenverhältnifs von 1 : 1 oder im Gewichtsverhältnifs von 210 : 88 bei einer Temperatur von etwa 120° löste sich die Citronensäure bald auf, und bei langsamem Erkalten krystallisirte der dicke Syrup in weifsen Wärzchen, die oben eine trichter-

förmige Vertiefung hatten. Die Verbindung entstand und krystallisirte leichter als die Amylweinsäure, sie war wie diese weich und schmierig.

In Alkohol und Aether wie auch in Wasser löste sie sich in jedem Verhältnifs. Bei gelinder Wärme schmilzt die Säure, bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich Fuselöl und die Zersetzungsproducte der Citronensäure, die zurückbleibende Kohle verbrennt endlich ohne Rückstand.

Amylcitronensaurer Kalk. — Eine concentrirte wässerige Lösung der Amylcitronensäure, die sehr stark sauer reagirte, wurde mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt und dann unter Erwärmen mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Es bildete sich eine solche Menge des bei niederer Temperatur ziemlich schwer löslichen Salzes, dafs die Masse bis zum Kochen erhitzt und durch ein heifsgehaltenes Filter filtrirt werden mufste. Die ganze Lösung gestand beim Erkalten zu einer blättrigen weifsen Krystallmasse, die wie ein Schwamm eine Menge Wasser in sich schlofs. Das Salz konnte durch Umkrystallisiren und Pressen leicht rein erhalten werden. Es verliert seinen Gehalt an Krystallwasser schon im leeren Raum über Schwefelsäure, noch leichter bei 100°; im getrockneten Zustand zeigt es Fettglanz und wird von Wasser nicht benetzt.

Die Analyse des blendend weifsen trockenen Salzes ergab folgende Resultate :

0,568 Grm. gaben 0,140 Grm. $CaOSO_3$ = 10,15 pC. CaO.

0,965 Grm. lieferten bei Verbrennung mit Kupferoxyd 0,530 Grm. HO und 1,576 Grm. CO_2.

Bei 10,15 pC. CaO blieben zurück 2,18 pC. C.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes ist also :

C	46,72	pC.
H	6,10	„
O	37,03	„
CaO	10,15	„
	100,00.	

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ Ca \\ H \end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{14}.$$

welche die procentische Zusammensetzung verlangt:

22 C	132	47,00	pC.
17 H	17	6,05	„
13 O	104	36,95	„
CaO	28	10,00	„
	281	100,00.	

Amylcitronensaures Kali. — Ein Theil des Kalksalzes wurde in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Kali zersetzt, die Lösung vom kohlensauren Kalk abfiltrirt und verdampft. Das Salz ist so leicht löslich, dafs aus der bis zur Syrupdicke eingedampften Lauge keine Krystalle sich absetzten. Wurde sie aber mit etwa dem 2 fachen Volumen Alkohol vermischt und einige Tage bedeckt ruhig stehen gelassen, so schieden sich diamantglänzende farblose Nadeln, in Büscheln vereinigt, ab, die beim Trocknen ihr Krystallwasser verloren und matt wurden.

Bei der Analyse wurden erhalten aus:

0,249 Grm. Salz 0,055 Grm. $KOCO_2$ = 15,05 pC. KO.

Die hieraus berechnete Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ K \\ H \end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{14}$$ verlangt 15,66 pC. KO.

Amylcitronensaures Natron. — Das entsprechende Natronsalz der Amylcitronensäure wurde auf ganz ähnliche Weise wie das Kalisalz erhalten; aus der alkoholischen Lösung krystallisirten atlasglänzende zusammenhängende Nadeln, zu sternförmigen Gruppen vereinigt. Nach dem Trocknen derselben bei gelinder Wärme wurden sie ebenfalls matt und fettglänzend und gaben von 0,615 Grm. Salz 0,151 Grm. $NaOSO_3$ = 10,72 pC. NaO.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Na\\H\end{matrix}\right\}C_{12}H_5O_{14}$ verlangt 10,91 pC. NaO.

Amylcitronensaures Ammoniak. — Durch Zersetzen von amylcitronensaurem Kalk mit kohlensaurem Ammoniak in wässeriger Lösung wird bei ruhigem Stehen der verdünnten alkoholischen Lösung das Ammoniaksalz in langen spiefsigen Nadeln erhalten, die sehr leicht in Wasser löslich, unlöslich in absolutem Alkohol sind und sich ohne Rückstand auf Platin unter Zersetzung verflüchtigen.

Der Ammoniakgehalt des Salzes wurde mit Platinchlorid bestimmt.

0,114 Grm. desselben gaben 0,076 Grm. Pt, 17,46 pC. NH_4O entsprechend.

Die hieraus berechnete Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\2\ NH_4\end{matrix}\right\}C_{12}H_5O_{14}$ verlangt 17,57 pC. NH_4O.

Amylcitronensaures Bleioxyd. — Eine wässerige Lösung des Kalksalzes gab mit essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen weifsen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei der Analyse ergab :

1) 1,189 Grm. 0,680 Grm. PbO = 57,19 pC. PbO,

2) 1,124 „ 0,645 „ „ = 57,38 „ „

Aus diesen Daten liefs sich keine Formel berechnen.

Das neutrale amylcitronensaure Bleioxyd nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Pb\\Pb\end{matrix}\right\}C_{12}H_5O_{14}$ verlangt 47,86 pC. PbO; das nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Pb\\H\end{matrix}\right\}C_{12}H_5O_{14}$ verlangt 30,77 pC. PbO.

Der Niederschlag scheint wie das amylweinsaure Bleioxyd ein basisches Salz und kein reines citronensaures Bleioxyd zu seyn, denn Bleioxyd, Fuselöl und Citronensäure liefsen sich leicht darin nachweisen.

Alle andern Metalloxydsalze der Amylcitronensäure sind im Wasser löslich. Das Silberoxydsalz krystallisirt nicht so leicht, wie das der Amylweinsäure.

Bei Digestion von 176 Theilen (2 Aeq.) Amylalkohol mit 210 Theilen (1 Aeq.) Citronensäure entsteht ebenfalls nur die oben beschriebene Amylcitronensäure, sofern die so erhaltene, in Wasser gelöste Masse nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kalk nur das Kalksalz von obiger Formel gab.

Aethylamylcitronensäure.

Leitet man in ein Gemenge von Amylcitronensäure und absolutem Alkohol trockenes Salzsäuregas, indem man erwärmt, so löst sich die feste Säure allmälig auf. Wenn kein Gas mehr absorbirt wird, wird der überschüssige Alkohol und die Salzsäure verdampft, der zurückbleibende Syrup mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, dann in Aether gelöst. Die ätherische Lösung läfst nach Entfärbung durch Thierkohle beim Verdunsten des Aethers eine farblose dicke Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmacke zurück, die etwas sauer reagirt. Beim Erwärmen wird sie dünnflüssig; auf Platin läfst sie keinen Rückstand.

Bei Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Aethers gaben

1) 0,301 Grm. desselben 0,234 Grm. HO u. 0,5905 Grm. CO_2,
2) 0,3685 „ „ 0,298 „ „ 0,740 „ „

Hiernach berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
C	53,50 pC.	53,88 pC.
H	8,04 „	8,98 „
O	38,46 „	37,14 „
	100,00	100,00.

aus welcher sich die Formel $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_{12}H_8O_{14}$ ergab.

Diese Formel verlangt :

26 C	156	53,79	pC.
22 H	22	7,58	„
14 O	112	38,63	„
	290	100,00.	

Zur Bestimmung des Gehalts des Aethers an Citronensäure wurde er mit einer titrirten Natronlösung vollständig zersetzt und nach der Zersetzung die kaustische Flüssigkeit zurück titrirt.

1,734 Grm. Aether banden 0,464 Grm. NaO.

Diese entsprechen 0,8232 Grm. Citronensäure = 57,3 pC. Citronensäure, obige Formel verlangt 56,9 pC.

Amyläpfelsäure.

Um auch die Verbindung der mehrbasischen Aepfelsäure mit dem Amylradical darzustellen, wurden 1 Aeq. Amylalkohol und 1 Aeq. Aepfelsäure bei etwa 120° längere Zeit digerirt. Die Aepfelsäure löste sich allmälig auf, der Geruch nach Fuselöl verschwand, und der in der Wärme dickflüssige Syrup gestand beim Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse. Die Bildung derselben ging langsamer vor sich, als die der Amylcitronensäure.

Die Amyläpfelsäure ist weich und schmierig, sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht auf, in höherer Temperatur verhält sie sich ganz wie die erwähnten analogen Säuren.

Amyläpfelsaurer Kalk. — Nach Neutralisation einer verdünnten wässerigen Lösung von Amyläpfelsäure mit Kreide unter Erwärmung gestand die heifs filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten zu einer weifsen blätterigen Krystallmasse, ganz dem amylcitronensauren Kalk ähnlich. Das Salz wurde mehrere Male umkrystallisirt, dann ausgeprefst und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Es verliert hierbei sein

Krystallwasser und wird fettglänzend. Bei 100° schmilzt es zu einem dicken Syrup zusammen.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse :

1) 0,847 Grm. 0,243 Grm. $CaOSO_3$ = 12,0 pC. CaO.

2) 0,745 „ 0,225 „ „ = 12,2 „ „

Bei Verbrennung von 0,344 Grm. Salz mit chromsaurem Bleioxyd wurden erhalten 0,230 Grm. HO und 0,581 Grm. CO_2.

Die procentische Zusammensetzung desselben ist demnach folgende :

C	46,06	pC.
H	7,42	„
O	34,42	„
CaO	12,10	„

Hiernach berechnet sich für das Salz folgende Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ Ca \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + HO$$

und diese verlangt in 100 Theilen :

18 C	108	46,55	pC.
16 H	16	6,89	„
10 O	88	34,49	„
CaO	28	12,07	„
	240	100,00.	

Amyläpfelsaurer Baryt. — Eine Lösung der Amyläpfelsäure mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und eingedampft, gab am Ende einen dicken Syrup, der nicht krystallisirte. Eine wässerige verdünnte Lösung desselben wurde durch Alkohol gefällt; es entstand ein voluminöser weifser Niederschlag, der nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Alkohol und Auspressen beim Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raum hart und spröde wurde und sich pulvern liefs. Da er bei 100° zu einer harzartigen Masse zusammenschmilzt und hartnäckig Wasser zurückbehält, so wurde er bei 80° längere Zeit getrocknet und dann analysirt.

2,919 Grm. Salz gaben 2,136 Grm. $BaOSO_3$ = 48,1 pC. BaO.
1,162 „ „ „ 0,878 „ „ = 48,6 „ „

Aus diesen Daten liefs sich keine Formel berechnen. Das Salz ist keines von der Formel:

$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Ba\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{10}$, denn diese verlangt 28,26 pC. BaO,

und auch kein reiner äpfelsaurer Baryt, denn es entwickelt beim Erwärmen mit Kali in wässeriger Lösung reichlich Fuselöl.

Amyläpfelsaures Ammoniak. — Durch Zersetzung einer Lösung von amyläpfelsaurem Kalk mit kohlensaurem Ammoniak erhält man das Ammoniaksalz der Amyläpfelsäure, das nur aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt. Es wird in langen diamantglänzenden Nadeln, die zu concentrischen Gruppen vereinigt sind, erhalten. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes mit Platinchlorid gab aus:

0,350 Grm. 0,150 Grm. Pt = 11,74 pC. NH_4O,

woraus sich die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\NH_4\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{10}$ berechnet, welche 11,76 pC. NH_4O verlangt.

Das Kali- und das Natronsalz der Amyläpfelsäure krystallisirte weder aus wässeriger, noch alkoholischer Lösung.

Das Bleioxydsalz ist in Wasser unlöslich, in heifsem Wasser schmilzt es wie äpfelsaures Bleioxyd.

Die übrigen Metalloxydsalze der Amyläpfelsäure sind alle in Wasser löslich und geben keine hervorragenden Reactionen.

Ueber künstliches und mineralisches Paraffin; von *P. Gotthard Hofstädter.*

Schon oft sind wissenschaftliche Entdeckungen gemacht worden, welche erst lange nachher eine Anwendung im Leben oder in der Industrie gefunden haben. Mit dem Paraffin scheint es fast ebenso zu gehen. Reichenbach hat vor einer Reihe von Jahren dasselbe gefunden, es aus den verschiedensten organischen Substanzen, auch aus Steinkohlen durch trockene Destillation erhalten und schon damals auf die vortrefflichen Eigenschaften dieses Körpers aufmerksam gemacht, welche eine vielseitige Anwendung erlaubten, wenn es gelänge, gröfsere Mengen davon auf wohlfeile Art zu gewinnen.

Seither wurden von Zeit zu Zeit in der Moldau, in Galizien, in Niederösterreich, in Frankreich, England und an andern Orten paraffinartige Materien in der Erde gefunden. Diese wurden von verschiedenen Chemikern und Mineralogen gewöhnlich unter dem Namen: Erdwachs, Ozokerit oder fossiles Paraffin zusammengefafst, untersucht und beschrieben.

Zuerst machte darauf aufmerksam Meyer in der Naturforscher-Versammlung in Breslau 1833. Seine Substanz stammte aus Slanik im Packauer Districte in der Moldau. Glocker gab ihr zuerst den Namen Ozokerit oder Erdwachs. Magnus *) untersuchte ein Stück dieses Ozokerits von Meyer, fand seine Zusammensetzung identisch mit der des ölbildenden Gases, oder, was dasselbe ist, mit Paraffin, und überzeugte sich, dafs er trotz seiner anscheinenden Gleichförmigkeit ein Gemenge mehrerer Substanzen seyn müsse.

Schrötter **) untersuchte ebenfalls diesen Ozokerit

*) Ann. de Chim. et Phys. LV, 217.

**) Baumgartner's Zeitschrift f. Physik u. verwandte Wissenschaften, IV. Bd. 2. Heft, 173.

und fand dieselbe Zusammensetzung wie Magnus. Schrötter's Substanz schmolz bei der Temperatur des Wachses (also 62 bis 63° C.), hatte ein spec. Gewicht von 0,953, den Kochpunkt von 210° C.

Malaguti *) untersuchte den Ozokerit von Zietrisika, fand wieder die Zusammensetzung gleich der des ölbildenden Gases, trennte denselben durch Auflösen in Alkohol in Portionen von einem Schmelzpunkte von 75 bis 90° C. und des spec. Gewichtes von 0,845 bis 0,957. Er beobachtete, dafs Salpetersäure darauf reagire, indem sich beim Sieden rothe Dämpfe entwickeln, sagt jedoch, dafs das Wachs kaum eine Veränderung dadurch erleide. Malaguti macht ganz richtig die Bemerkung, dafs der Ozokerit ein Gemenge verschiedener Substanzen sey von ungleicher Löslichkeit in Alkohol, aber gleicher Zusammensetzung, welches jedenfalls von Paraffin verschieden und vielfacher Anwendung fähig sey. Laurent untersuchte eine ähnliche Substanz aus dem bituminösen Schiefer aus Autun, welche aber einen Schmelzpunkt von 33° C. hatte. Walter **) untersuchte ein fossiles Wachs von Trouskawiez in Galizien; es schmolz bei 59° C., hatte einen Kochpunkt über 300° C. und eine Zusammensetzung wie die vorhergehenden. Er hielt es für wirkliches Paraffin.

Die fossilen krystallisirten Körper, welche unter den verschiedenen Namen: Scheererit, Hartit, Idrialit, Hatchetin, Middletonit etc. bekannt und untersucht wurden, gehören wohl nicht hierher, weil sie aufser ihren abweichenden Eigenschaften auch eine von der des ölbildenden Gases verschiedene Zusammensetzung haben.

Im Herbste vor zwei Jahren übergab Herr Seybel dem Prof. Redtenbacher eine krystallinische, angeblich paraffin-

*) Ann. de Chim. et Phys. LXIII, 390.

**) Ann. de Chim. et Phys. 1840, LXXV, 214.

artige Substanz zur Untersuchung, welche in der Nähe von Bonn nebst flüssigen Oelen durch Destillation eines bituminösen Schiefers gewonnen wurde. Dieselbe wurde durch Pressen, Auflösen in Schwefelsäure, Abscheiden mit Wasser gereinigt und zeigte nebst ihren paraffinartigen Eigenschaften einen Schmelzpunkt von 55° C. Es ist bekannt, dafs diese Substanz nun bei Bonn fabriksmäfsig im Grofsen gewonnen, gepreſst, mit Wasserdampf destillirt, zur Erzeugung von Lichtern verwendet wird. Die nachfolgenden Versuche wurden mit der ursprünglichen Substanz vorgenommen, welche nicht in der Fabrik gereinigt, sondern sich aus dem Destillate des bituminösen Schiefers abschied und, wie oben bemerkt, durch Pressen, mit Schwefelsäure und Wasser gereinigt war. Im vorigen Sommer erhielt Prof. Redtenbacher von seinem Freunde R. A. Smith in Manchester Nachricht, dafs dort Hr. Young ebenfalls durch Destillation von Steinkohlen bei mäfsiger Temperatur Paraffin gewinne und ein Patent auf diese Erzeugung zu nehmen gesonnen sey. Im Jenner laufenden Jahres überschickte Herr Robert Doms in Lemberg dem Prof. Redtenbacher ein paar Pfunde einer braunen, wachsartigen, erdwachs- oder paraffinähnlichen fossilen Substanz, welche in Borystow bei Drohobiez in Galizien vorkommt. Herr Doms schreibt darüber folgendes: „Sehr häufig in der Nähe unserer Salzformation am Rande der Karpathen kommen mächtige Thonmassen, angeschwängert mit Bergtheer, einer Lösung von Ozokerit, Paraffin, Brandharzen und Asphalt in Petrol vor. Die Gewinnung dieses Bergtheers zur späteren Darstellung des Petrols, um selbes statt des Camphins in Lampen zu verbrennen, worauf ich ein Patent für die Monarchie genommen habe, veranlafste mich, in Borystow bei Drohobiez einen Schacht abzuteufen, hoffend dieselben Verhältnisse wie in Baku am kaspischen Meere anzutreffen, wo einfache Brunnen ungeheuere Mengen Naphta liefern. Wenige Spatenstiche

unter der Oberfläche fängt der bituminöse Thon an, der bei einem Schachte, den ich abteufte, in der siebenten und achten Klafter am meisten mit Bergtheer durchdrungen ist, in welcher Tiefe auch allein der Ozokerit in Ballen in den Thon eingeschlossen vorkam, und habe ich bei $\frac{1}{2}$ Cubikklafter Erdaushebung 220 Pfund rohen ausgeschmolzenen Ozokerits erhalten, während der Ihnen zukommende im ganz natürlichen Zustande ist. In den unteren Klaftern wird der Thon weniger bitumenreich und habe ich durch Bohrungen bis zur 16. Klafter noch nicht sein Liegendes erreicht."

Das überschickte Erdwachs war weicher als Wachs, übrigens von wachsartiger Consistenz, schon für sich zwischen den Fingern leicht in jede beliebige Form knetbar und jede Art Eindruck annehmend. Farbe: dunkelschwarzbraun, an dünnen Schichten mit röthlichbraunem Lichte durchscheinend, mit schwachem Dichroïsmus ins Lauchgrüne, in dickeren Schichten undurchsichtig. Glanz: Fettglanz. Geruch: deutlich nach Naphta; kein Geschmack. Spec. Gewicht bei 25° C. = 0,944, Schmelzpunkt 60° C.

Da diese zwei Arten paraffinartiger Substanzen von Hrn. Seybel und Hrn. Doms in ihrer Anwendung von Wichtigkeit zu werden scheinen, so veranlafste mich Prof. Redtenbacher, dieselben in seinem Laboratorium in chemischer Beziehung näher zu untersuchen.

Da es sich vor allem um Vergleichung mit Paraffin handelte, hatte Herr v. Reichenbach die Güte, ein Stück Paraffin abzugeben, welches er aus Buchenholz dargestellt hatte. Der Schmelzpunkt desselben war 47°,5 C., das spec. Gewicht 0,862. In genügender Menge kochenden Alkohols aufgelöst, schied es sich beim Erkalten in reichlicher Menge krystallinisch ab. So wie v. Reichenbach in seiner Originalabhandlung über Paraffin schon bemerkte, lassen sich unter dem Mikroscope recht deutlich drei verschiedene Arten von

Krystallen erkennen. Sie erschienen mir als lange verfilzte Nadeln, als eckige Körner und als perlmutterglänzende Blättchen. Wenn das Paraffin nach und nach aus Alkohol krystallisirt wurde, so liefs es sich in mehrere Portionen von verschiedenem Schmelzpunkte trennen. Der im Alkohol löslichste Theil hatte einen Schmelzpunkt von 45° C., die darauf folgenden Portionen von 46°,5 bis 48° C. Daraus geht hervor, dafs das Paraffin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Schmelzpunkte durch Alkohol sich spalten läfst.

Auf dieselbe Weise wurde die Substanz von Bonn und die aus Galizien untersucht. Beide lösten sich bei genügender Menge Alkohols vollständig in demselben auf, nur das aus Galizien liefs eine kleine Menge Sand zurück. Beide schieden sich auf dieselbe Weise beim Erkalten der alkoholischen Lösung wie Paraffin ab und zeigten unter dem Mikroscope dieselben drei Arten von Krystallen, und zwar zuerst immer die nadelförmigen und eckigkörnigen und dann die perlmutterglänzenden Blättchen. Beide liefsen sich durch fractionirte Krystallisationen in Körper von verschiedenem Schmelzpunkte trennen, und zwar zeigte die Substanz aus Bonn in fünf verschiedenen Portionen einen Schmelzpunkt von 57 bis 61° C., die von Galizien in elf verschiedenen Portionen einen Schmelzpunkt von 60 bis 65°,5 C., nämlich:

Substanz von Bonn:

	I. Portion	II.	III.	IV.	V.
Schmelzpunkt:	57° C.	58,5	59	60	61.

Substanz aus Galizien:

	I. Portion	II.	III.	IV.	V.	VI.
Schmelzpunkt:	60° C.	60,5	61	61,5	62	63

VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
63,5	64	64,5	65	65°,5 C.

Beim Verdampfen der letzten Mutterlauge der galizischen Substanz blieb ein steinölartiger Körper zurück. Beide Sub-

stanzen zeigten aus Alkohol krystallisirt bei der Analyse die Zusammensetzung des ölbildenden Gases oder des Paraffin. Und zwar gaben :

I. Substanz aus Bonn, welche bei 61° C. schmolz, 0,320 Grm. mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome verbrannt : 1,011 Grm. Kohlensäure und 0,4135 Wasser.

II. Substanz aus Galizien, bei 61° C. schmelzend, 0,393 Grm. Substanz : 1,224 Grm. Kohlensäure und 0,5259 Wasser.

III. Dieselbe bei 65°,5 schmelzend, 0,3281 Grm. Substanz : 1,032 Grm. Kohlensäure und 0,422 Wasser.

	berechnet		I.	II.	III.
C	6	85,71	86,16	84,94	85,78
H	1	14,29	14,36	14,87	14,29
	7	100,00.			

	Magnus	Schrötter	Malaguti		Walter
C	85,75	86,20	85,8	86,2	85,85
H	15,15	13,79	13,7	14,1	14,28.

Den Kochpunkt dieser Substanzen untersuchte ich nicht, weil es bekannt ist, dafs die flüssigen so wie festen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases durch die Destillation ihre Kochpunkte ändern.

Aus den vorhergehenden Versuchen geht hervor, dafs die paraffinartigen Substanzen aus Bonn und Galizien, wenn gleich in der Zusammensetzung und den sonstigen Eigenschaften mit Paraffin übereinstimmend, doch durch ihre Schmelzpunkte von demselben verschieden sind, dafs sie, sowie das Paraffin, selbst Gemenge mehrerer verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich von hohen aber verschiedenen Aequivalenten sind.

Die Erfahrung, dafs die flüssigen Kohlenwasserstoffe der Fettdestillation mit concentrirter Salpetersäure sich oxydiren und flüchtige fette Säuren liefern, dafs ferner die fetten Säuren von hohem Aequivalente durch Salpetersäure Bernstein-

säure geben, veranlafsten mich, dieselbe Reaction mit dem Paraffin von Reichenbach und den Substanzen aus Bonn und Galizien vorzunehmen.

Ich habe jede der Substanzen mit einem grofsen Ueberschusse von concentrirter Salpetersäure übergossen, durch mehrere Tage so lange unter Ersatz der verflüchtigten Säure mit derselben gekocht, bis jede Oelschicht verschwunden war und ein zur Probe herausgenommener Theil der Flüssigkeit mit Wasser sich kaum mehr milchig trübte. Zuletzt wurde die saure Flüssigkeit ziemlich weit eingedampft. Beim Erkalten schied sich aus allen dreien eine reichliche Krystallisation einer weifsen Säure in körnigen Krystallen ab. Diese wurde aus Wasser umkrystallisirt und zeigte alle characteristischen Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

1) 0,3196 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd aus Paraffin von Reichenbach gaben 0,208 Grm. Silber.
2) 0,4572 Grm. desselben Salzes gaben 0,2979 Grm. Silber.
3) 0,4887 Grm. desselben Salzes gaben 0,2605 Grm. Kohlensäure und 0,0543 Grm. Wasser.
4) 0,4852 Grm. desselben Salzes gaben 0,258 Grm. Kohlensäure und 0,0536 Grm. Wasser.
5) 0,389 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd der Substanz aus Bonn gaben 0,253 Grm. Silber.
6) 0,7888 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd der Substanz aus Galizien gaben 0,5127 Grm. Silber.
7) 0,7975 Grm. desselben Salzes gaben 0,430 Grm. Kohlensäure und 0,0918 Grm. Wasser; somit:

			1.	2.	3.	4.	5.	6 u. 7.
C_8	48	14,45	—	—	14,54	14,50	—	14,70
H_4	4	1,20	—	—	1,28	1,23	—	1,28
O_8	64	19,29	—	—	—	—	—	—
2 Ag	216	65,06	65,08	65,00	—	—	65,04	64,997

1 Aeq. bernsteins. Silberoxyd . . 332 100,00.

Als die erste Krystallisation der Bernsteinsäure erhalten wurde, roch die Mutterlauge immer sehr stark nach Butter- und Valeriansäure. Die Menge der Substanz bei dem Reichenbach'schen Paraffin, so wie bei der aus Bonn, welche ich zur Disposition hatte, war so klein, dafs ich die flüchtigen Producte nicht besonders auffing. Bei der Substanz aus Galizien unterwarf ich ein halbes Pfund der Reaction und erhielt 3 Lothe roher trockener Bernsteinsäure. Dabei fing ich auch die flüchtigen Producte besonders auf. Die gesammte überdestillirte Salpetersäure wurde zum Theile mit Kalkerde gesättigt und die flüchtigen fetten Säuren abdestillirt. Diese wurden neuerdings mit kohlensaurem Natron gesättigt und eingedampft. Die concentrirte Lösung dieser Natronsalze war gelb gefärbt, von einer kleinen Menge einer Nitroverbindung, welche sehr scharfen stechenden Geruch hatte, aber nicht in solcher Menge vorhanden war, dafs sie abgeschieden und besonders untersucht werden konnte. Wurde das Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, so zeigte sich das Glas mit öligen Striemen belegt, und es entstand ein sehr starker Geruch nach Buttersäure und Valeriansäure. Ich habe es für überflüssig gefunden, diese so bekannten Säuren besonders zu isoliren und einer Analyse zu unterziehen.

Eine kleine Menge, ein Quentchen, des moldauischen Ozokerits, welche ich der Güte des Hrn. Directors Partsch verdanke, wurde auf dieselbe Weise mit Salpetersäure behandelt; auch er schien im Rückstande dieselben Producte zu geben, doch war die Menge zu klein, um sichere Versuche damit anstellen zu können.

Das Paraffin von Reichenbach, die paraffinartigen Substanzen aus Bonn sowie aus Galizien geben also mit Salpetersäure dieselben Zerlegungsproducte, und zwar solche, welche den Schlufs erlauben, dafs ursprünglich alle diese Paraffine durch einen Reductionsprocefs aus fetten Körpern entstanden

sind. v. Reichenbach theilte Prof. Redtenbacher die Beobachtung mit, dafs er durch Destillation rindenreicheren Holzes eine gröfsere Ausbeute an Paraffin erhalten zu haben glaube, wie vom blofsen Holz. Der Destillationsprocefs in einer Richtung hin, sowie der Procefs der Bildung der Steinkohlen und ähnlicher Körper ist ja doch stets ein und derselbe Reductionsprocefs.

Ueber ein eigenthümliches Verhalten albuminöser Flüssigkeiten bei Zusatz von Salzen;

von *Rud. Virchow* *).

Bei der Frage nach der Entstehung der Wassersuchten ist schon wiederholt die Untersuchung auf gewisse Eigenthümlichkeiten des Blutes und der Transsudate geleitet worden, welche die Möglichkeit eines leichteren Austretens von Blutbestandtheilen erklären sollten. In dem von mir herausgegebenen Handbuche der speciellen Pathologie und Therapie Bd. I, S. 195, Note 2 habe ich, bei Erörterung der mannichfachen Theorieen über diesen Gegenstand, auch eine Beobachtung von Robin und Moyse angeführt, welche in dem hydropischen Eiweifs ein ganz eigenthümliches Verhalten gegen Salze constatirten.

Bernard hatte nämlich an dem pankreatischen Saft die Eigenthümlichkeit gefunden, dafs er durch Hitze, starke Säuren, Alkohol, Metallsalze coagulire, wie Eiweifslösung, während er sich in anderer Beziehung dem Käsestoff anschliefse,

*) Aus dem Archiv für patholog. Anat., Bd. VI, Heft 4, vom Verf. mitgetheilt.

indem durch schwefelsaure Magnesia eine Coagulation erfolge und der entstandene Niederschlag sich in Alkohol wieder auflöse. Das Pankreatin unterscheide sich demnach von dem Käsestoff durch seine Coagulation in der Hitze, vom Eiweifs durch seine Coagulation vermittelst Magnesiasulphat und seine Einwirkung auf Fette.

Nach Robin und Moyse würde sich die Flüssigkeit des Ascites und Hydropyothorax an den pankreatischen Saft anschliefsen, von dem sie sich jedoch wesentlich dadurch unterscheide, dafs letzterer durch eine Chlorsolution eine sehr characteristische rothe Farbe annähme, während die hydropische Flüssigkeit unverändert bliebe. (Vgl. Robin und Verdeil, *Traité de chimie anat. et physiol.* Paris 1853, T. III, p. 299 bis 304. 454.)

Das Verfahren, um das eigenthümliche Verhalten der eiweifshaltigen Flüssigkeiten zu studiren, wird in der Art angegeben, dafs man dieselben in der Kälte mit einer dem Volum nach die Flüssigkeit übertreffenden Menge von krystallisirtem Magnesiasulphat versetzt und dann filtrirt. Man kann auch vorher, z. B. bei Hühnereiweifs, auf 1 Theil der ursprünglichen Flüssigkeit 3 Raumtheile Wasser hinzufügen. In allen Fällen läuft ein klares Filtrat durch, allein wenn man Blutserum oder Hühnereiweifs angewendet hatte, so coagulirt das Filtrat durch Hitze und Säuren, während pankreatischer Saft dieſs nicht thut, hydropische Flüssigkeiten durch Hitze, Säure und Alkohol nur leicht getrübt oder wenigstens sehr viel weniger stark, als vorher gefällt werden. Nimmt man viel Alkohol, so fällt zugleich das Magnesiasalz.

Robin und Verdeil schliefsen aus diesen Erfahrungen, dafs hier eine Substanz vorhanden sey, welche bisher mit dem Serumeiweifs zusammengeworfen sey, und obwohl ihre Eigenschaften mehr anatomischer Art, als streng chemische wären, so müsse man sie doch als eigenthümlich anerkennen.

Trotz der langen Auseinandersetzung, welche über diesen Punkt gegeben ist, habe ich nicht ganz begriffen, was diese anatomische Chemie bedeuten soll. Eine chemische Substanz kann von einer anderen chemischen Substanz wohl nur durch chemische Eigenthümlichkeiten unterschieden werden, und wenn im vorliegenden Falle das Serumeiweifs von dem Eiweifs der Transsudate verschieden gefunden wurde, so mufste wohl untersucht werden, ob diese Verschiedenheit durch die äufseren Bedingungen, unter denen das Eiweifs auftrat, zu erklären sey, oder auf wirkliche Differenzen der inneren Zusammensetzung zurückführe.

Indem ich mir diese Frage behufs einer eigenen Untersuchung aufwarf, mufste ich natürlich zunächst die Richtigkeit der Thatsache selbst und die Ausdehnung, in welcher sie auf die hydropischen Transsudate anwendbar sey, constatiren. In der That zeigte sich, dafs es für alle albuminösen Transsudate zutraf, soweit ich meine Untersuchungen ausdehnte. Ich fand sie nicht blofs bei Ascites und Hydrothorax, sondern auch bei Hydropericardium, Hydrocele, Hydrocephalus, ja sogar in albuminösem Harn. Sie bestätigte sich für die Flüssigkeit des beginnenden Cystenkropfes, dagegen nicht für die Colloïdsubstanz des Eierstocks, deren Eigenthümlichkeit ich schon früher (Verh. d. Berl. Gesellsch. f. Geburtsh. 1848, Bd. III, S. 203) geschildert habe. Auch waren es nicht blofs Flüssigkeiten aus Leichen, die ich untersuchte, sondern zum Theil ganz frisch durch Punction bei Lebenden entleerte Massen.

Robin und Moyse scheinen nach der Mischung der Flüssigkeiten mit dem Salz Beides sofort auf das Filtrum gebracht zu haben. Mir ergab es sich als viel anschaulicher, den Vorgang der Coagulation schon vorher zu constatiren. Zu diesem Zwecke füllte ich etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit in eine Glasröhre oder einen Glaskolben und

schüttete das Salz hinzu. Schüttelte man dann das Ganze durch einander, so bildete sich schnell eine flockige Abscheidung, und wenn man die Masse dann ruhig hinstellte, so trat bald eine Trennung in der Art ein, dafs sich das Gerinnsel gegen die Oberfläche der Flüssigkeit, das Salz auf den Boden lagerte und dafs nicht selten beide durch eine klare Schicht Flüssigkeit von einander getrennt waren. Noch reiner geschah die Scheidung, wenn man ohne umzuschütteln die Masse einfach stehen liefs. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dafs man das Gerinnsel für sich untersuchen und nach Belieben von den Salzkrystallen trennen kann.

Weiterhin schien es fraglich, *ob diese coagulirende Eigenschaft nur dem Magnesiasulphat oder auch anderen Salzen zukomme.* Ich versuchte schwefelsaures Natron, und Kali, Alaun, Chlorcalcium und Chlornatrium, wobei ich die in gröberen Krystallen vorkommenden Salze vorher pulverisirte. Hauptsächlich waren es Flüssigkeiten aus der Bauch- und Brusthöhle, welche zu diesen Versuchen dienten. Es zeigte sich, dafs alle diese Salze eine Coagulation hervorbrachten, so jedoch, dafs sowohl in der Zeit der Gerinnung, als in der Menge und Form des Gerinnsels erhebliche Verschiedenheiten zu bemerken waren. Am langsamsten und unvollständigsten wirkte das schwefelsaure Kali, am schnellsten und stärksten aufser dem Magnesiasulphat das Chlorcalcium, ziemlich schnell und stark das Natronsulphat und das Chlornatrium, mäfsig stark der Alaun. Beim Magnesiasulphat, dem Chlorcalcium und Chlornatrium war das Coagulum meist flockig, und bei den letzteren setzte sich gewöhnlich ein grofser Theil auf die Krystallschicht ab; Natron- und Kalisulphat gaben sehr feine, gleichmäfsige, seltener flockige Gerinnsel, welche sich zuweilen vollständig sedimentirten; beim Alaun schwamm eine dichte, feine Schicht an der Oberfläche der Flüssigkeit. Im Ganzen stellte sich also heraus, dafs *die coagulirende Eigen-*

schaft der Salze in geradem Verhältnisse zu ihrer Löslichkeit im Wasser stand.

Da es mir nicht darauf ankam, die vorliegende Frage in ihrer ganzen möglichen Ausdehnung zu studiren, so beschränkte ich mich bei den späteren Versuchen hauptsächlich auf drei dieser Salze: nämlich das Magnesia- und Natronsulphat und das Chlornatrium. Brachte ich das Gemenge dieser Salze mit der Flüssigkeit auf das Filtrum, so lief die letztere leicht durch; in dem Filtrat erhielt ich stets durch Kochen und Salpetersäure Niederschläge, die freilich meist geringer zu seyn schienen, als in der ursprünglichen Flüssigkeit. Von besonderem Interesse schien mir aber die Untersuchung des durch den Salzzusatz bedingten Gerinnsels zu seyn. *In allen Fällen löste sich dieſs in destillirtem Wasser bei hinreichender Menge des letzteren wieder auf und verhielt sich dann wieder, wie eine Eiweifslösung*, indem es durch Kochen und Salpetersäure reichliche Coagulation zeigte. Ein Zusatz von Essigsäure beim Kochen begünstigte die Abscheidung der flockigen Gerinnsel, welche dann sehr derb wurden und an die Oberfläche der Flüssigkeiten traten. Das primäre Salzgerinnsel erwies sich übrigens unter dem Mikroscope als eine feinkörnige Masse.

Nach diesen Erfahrungen konnte es kaum zweifelhaft bleiben, dafs es sich hier um eine *Wasserentziehung* handele. Indem die Salzkrystalle aus der albuminösen Flüssigkeit Wasser anziehen, wird das Eiweifs ärmer daran, und je stärker die Anziehung der Krystalle zum Wasser, d. h. je gröfser die Löslichkeit des Salzes im Wasser ist, um so schneller und vollständiger wird das Eiweifs, das nicht mehr die nöthige Wassermenge zu seiner Lösung behält, sich ausscheiden. Das entstehende Gerinnsel wird aber wieder gelöst, sobald die nöthige Menge von Wasser hinzugefügt wird, weil es nicht seine Lös-

lichkeit, sondern nur die Bedingungen seiner Lösung verloren hat. Sonach läfst sich diese Erscheinung sehr leicht an bekannte Thatsachen anreihen.

Allein damit ist nicht erklärt, warum nicht alles Eiweifs auf diese Weise ausgeschieden wird. Denn darin stimmen meine Untersuchungen ganz mit denen der französischen Beobachter überein, dafs es nicht möglich ist, aus den hydropischen Flüssigkeiten die ganze vorhandene Eiweifsmenge auszuscheiden. Es mufs also allerdings ein Theil des Eiweifses in einem anderen Zustande seyn, als das übrige, oder mit anderen Worten, *das in den hydropischen Flüssigkeiten vorhandene Eiweifs mufs sich in verschiedenen Zuständen der Löslichkeit befinden.*

Weitere Untersuchungen zeigten aber, dafs ein solches Verhältnifs auch anderen albuminhaltigen Flüssigkeiten zukommt. Ich habe *Blutserum* vom Menschen, Pferd und Ochsen geprüft und auch hier Salzgerinnsel erhalten, welche sich in überschüssigem Wasser wieder zu einer albuminösen Flüssigkeit lösten, die namentlich unter Essigsäurezusatz beim Kochen, sowie durch Salpetersäure von Neuem coagulirte. Dasselbe war bei *Hühnereiweifs* der Fall. Jedoch waren allerdings die Gerinnsel verhältnifsmäfsig schwach. Am stärksten erhielt ich sie im Serum des Pferdes, welches alkalisch reagirte; verhältnifsmäfsig schwach im Hühnereiweifs. In diesem schien die Gerinnungsfähigkeit mit der Verdünnung der Eiweifslösung zu steigen; in einer sehr concentrirten Lösung (1 Th. Eiweifs auf 2 Th. destillirten Wassers) entstand eine an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Wolke, die bei Kochsalz ganz fein und kaum bemerkbar, bei Magnesiasulphat gleichfalls fein und etwas deutlicher, bei Natronsulphat ziemlich stark und feinflockig war. Dafs Robin und Moyse davon nichts gesehen haben, scheint sich aus ihrer Untersuchungsmethode zu erklären; darin haben sie

jedenfalls Recht, dafs sich in dem nach der Salzeinwirkung gewonnenen Filtrat von Blutserum und Hühnereiweifs grofse Mengen von Eiweifs nachweisen lassen. Panum hat wohl zuerst das Richtige gesehen. Er sagt (Archiv f. path. Anat., IV, 458): „Aus Hühnereiweifs läfst sich durch trockenes Kochsalz in der Kälte kein Eiweifs fällen. Aus dem Serum finde ich allerdings, dafs man durch eine grofse Menge fein gepulverten, reinen Kochsalzes einen festen, eiweifsartigen Stoff fällen kann. Dieser löst sich sehr leicht in Wasser und die wässerige Lösung wird durch Kochen vollständig gefällt; Kaliumeisencyanür fällt ihn nicht ohne Zusatz von Essigsäure; in Essigsäure und Phosphorsäure ist er unlöslich. Die wässerige Lösung zeigt also dieselben Eigenschaften, wie mit vielem Kochsalz versetztes Serum, und die Abscheidung rührt offenbar ganz einfach von einer Wasserentziehung her". Was das Hühnereiweifs betrifft, so ist die Angabe von Panum insofern nicht ganz richtig, als er dessen Fällbarkeit ganz und gar in Abrede stellt; diese ist allerdings gering, fehlt aber nicht vollständig.

Man kann daher nur sagen, dafs ein fällbarer eiweifsartiger Körper in dem pankreatischen Saft und in Transsudaten am reichlichsten, im Hühnereiweifs am geringsten, im Blutserum in mäfsiger Masse vorkommt, aber nicht, dafs sich diese verschiedenen Flüssigkeiten einfach durch Fällbarkeit und Nichtfällbarkeit unterscheiden. Derjenige Theil des Eiweifses, der durch Wasserentziehung abgeschieden wird, mufs in den einzelnen Flüssigkeiten in verschiedener Menge vorhanden seyn, und wenn man sich die Constitution jener Flüssigkeiten näher ansieht, so liegt die Vermuthung sehr nahe, dafs seine Menge abhängig sey von dem Alkaligehalt. In der That besitzen wir für eine solche Vermuthung eine Reihe früherer Erfahrungen. Schon Lieberkühn erwähnt, dafs eine künstliche Lösung von mit Natron behandeltem

Hühnereiweifs durch Chlorbarium und Chlorcalcium starke weifse Niederschläge giebt, die sich freilich in zugesetztem Wasser nicht lösen (Müller's Archiv 1848, S. 334); ferner, dafs die wässerige Lösung des Kalialbuminats mit dem Caseïn der Milch die Eigenschaft theilt, dafs sie nach Zusatz von Chlornatrium in erheblicher Quantität durch Erwärmung fällbar wird (Archiv f. path. Anat., V, 167). Auch Lehmann bespricht die Möglichkeit, aus alkalischen Eiweifslösungen durch Kochen ein vollkommenes, flockiges oder klumpiges Coagulum zu erhalten, wenn man vor dem Kochen ein neutrales Alkalisalz (schwefelsaures Natron, Kochsalz oder Salmiak) in gesättigter Lösung oder trocken zusetze (Physiol. Chemie I, 314). Noch vollständiger sind die Angaben von Panum (Archiv f. path. Anatomie, IV, 445): „Durch Kochen aus Serum abgeschiedenes Albumin wurde mittelst sehr verdünnter Kalilauge gelöst. Diese Lösung wurde durch trockenes Kochsalz bei 35° C. wolkig trübe und bei 45° bildeten sich dichte Flocken. Wurden 100 Theile der Lösung mit 100 Theilen concentrirter Kochsalzlösung versetzt, so entstanden bei 38° C. dichte Wolken, welche sich bald in Flocken vereinigten. Als statt der Kochsalzlösung eine ziemlich concentrirte Salmiaklösung zur Mischung verwendet wurde, zeigte sich die bleibende Trübung bei 50° und bei 75° bildeten sich dichte Flocken. Die durch Salmiak unter Erhöhung der Temperatur bis 75° ausgefällten Flocken wurden auf einem Filtrum gesammelt, sie waren dann noch beim Erhitzen mit vielem Wasser löslich. Durch Abkühlung wurde die so erzielte Lösung nicht getrübt, wohl aber wurde sie durch Salmiakzusatz von Neuem gefällt. Frisches verdünntes filtrirtes Eiweifs von Hühnereiern, in solchem Verhältnifs mit Kali vermischt, dafs die Abscheidung durch Kochen verhindert war, wurde durch concentrirte Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht getrübt; auch trockenes Kochsalz zeigte Anfangs keine

Wirkung. Als aber die Mischung ein Paar Tage lang mit Eiweifs in Berührung gewesen war, war sie ganz milchig trüb geworden."

Diese Angaben sind scheinbar nicht ohne Widerspruch, insofern durch die Salze bald schon in der Kälte, bald erst in der Hitze eine Abscheidung erfolgt und das Abgeschiedene sich bald in zugesetztem Wasser wieder auflöste, bald nicht. Allein wenn man sich selbst an die Prüfung dieser Verhältnisse macht, so überzeugt man sich leicht, dafs die gröfste Mannigfaltigkeit der Reactionen wirklich besteht, und dafs je nach der Menge des Wassers und des Eiweifses, insbesondere aber des freien Alkalis und der Salze, die gröfsten Verschiedenheiten vorkommen. Anfangs erhielt ich fast immer nur in Wasser unlösliche Ausscheidungen; erst bei sehr sorgfältiger Berücksichtigung der Mischungsverhältnisse gelangte ich dahin, lösliche Ausscheidungen zu Stande zu bringen.

Wenn man eine concentrirte Lösung von Hühnereiweifs (1 Th. auf 2 Th. Wasser) kocht, so gerinnt es unter Bildung der für Natronalbuminat characteristischen, dem Reagenzglase anhaftenden Blasen. Versetzt man die Lösung mit *concentrirter* kaustischer Natronlösung, so bleibt sie ganz klar und gerinnt beim Kochen nicht mehr. Schüttet man zu der kalten, mit Natron versetzten Lösung trockenes Kochsalz in gröfserer Menge, so bilden sich grofse, weifse Flocken. Ebenso entsteht, wenn man die primäre Lösung mit trockenem Kochsalz versetzt und dann filtrirt, in dem Filtrat, welches durch Kochen stark coagulirt, durch Eintröpfeln von Natronlauge ein grofser, gallertartiger Niederschlag. In dem Filtrat der mit trockenem Natronsulphat versetzten Lösung dagegen bildet sich durch Natronzusatz keine neue Ausscheidung; diese erfolgt erst beim Erhitzen. Die so entstehenden Ausscheidungen sind in zugesetztem Wasser fast gar nicht löslich; eben so wenig im Ueberschufs von Natron.

Nimmt man dagegen frisches Hühnereiweifs, versetzt es mit dem 5- bis 6fachen seines Volumens an destillirtem Wasser und fügt eine *sehr dilurte* Natronlösung hinzu, so erhält man, nachdem man einige Zeit in der Wärme digerirt und darauf filtrirt hat, eine Flüssigkeit, die durch Kochen nicht gerinnt, dagegen mit reichlichem, trockenem Natronsulphat versetzt, grofse, lockere Flocken bildet. Auch eine sehr concentrirte, warm bereitete Auflösung von Natronsulphat bedingt eine Ausscheidung, und zwar so, dafs Anfangs kurz nach dem Zusatz eine Trübung entsteht, die aber schnell wieder verschwindet, bis bei einer gröfseren Menge des Zusatzes allmälig grofse, lockere Wolken durch die ganze Flüssigkeit entstehen. Nimmt man einen Theil dieser Abscheidungen heraus und fügt viel Wasser hinzu, so vertheilen sich die Wolken zu einer feinen, milchigen Trübung, die erst beim Erhitzen ganz verschwindet. Beim Kochen scheidet sich dann nichts aus. Setzt man zu dieser Lösung von Neuem eine concentrirte Solution von Natronsulphat, so verändert sich gleichfalls nichts; fügt man aber noch kaustisches Natron zu, so entstehen helle, durchscheinende, gelatinöse Flocken, die sich beim Kochen schnell zu gröfseren Wolken zusammenballen. — Unterbricht man den Zusatz von Natronsulphat zu der alkalischen Lösung zu einer Zeit, wo eben erst eine Trübung der Flüssigkeit entsteht, so löst sich Alles schon in der Kälte wieder auf, verhält sich aber im Uebrigen ganz ähnlich. — Eine concentrirte Kochsalzlösung macht, wie schon Panum erwähnt hat, zunächst keine Ausscheidung.

Aus einer Struma, die eben anfing in den cystischen Zustand überzugehen, jedoch noch ziemlich viel Gallertmasse enthielt, gewann ich durch Auspressen mit Wasser eine Flüssigkeit, die durch Kochen und Salpetersäure stark coagulirte und mit trockenem Kochsalz, Magnesia- und Natronsulphat spontane Ausscheidungen machte. Wurde eine gröfsere Menge

des Schilddrüsenparenchyms mit Wasser ausgekocht, so erhielt man ein gelbliches, neutrales, leicht Lackmus bläuendes Filtrat, das durch weiteres Kochen sich nicht trübte, dagegen bei Essigsäurezusatz sehr stark gerann und beim Abdampfen starke Häute bildete. Auch in dem kalten Filtrat machte Essigsäure einen Niederschlag, der im Ueberschufs wieder verschwand. Mit krystallinischer Magnesia versetzt bildete das Filtrat sehr grofse, voluminöse Ausscheidungen, die im Ueberschufs des Wassers leicht löslich waren; diese Lösung trübte sich beim Kochen nicht, auch nicht beim Zusatz von Essigsäure, dagegen sehr stark durch Salpetersäure. Diefs ist doch gewifs die vollständigste Uebereinstimmung mit der künstlichen Eiweifslösung.

Dagegen versetzte ich Pferdeserum mit trockenem Kochsalz, filtrirte die entstehenden Gerinnsel und die Krystalle ab, und versetzte das Filtrat mit concentrirter Natronlauge. In dem Augenblick, wo die Tropfen der Lauge in die Flüssigkeit fielen, bildeten sie (wie übrigens unter ähnlichen Bedingungen auch in hydropischen Transsudaten und Hühnereiweifs geschieht) grofse, weifse, der Gröfse der Tropfen entsprechende Ausscheidungen, die beim Schütteln flockig wurden und bei starkem Natronzusatz endlich am Boden des Gefäfses eine gelblich durchscheinende Gallerte bildeten, vergleichbar vielen der sogenannten Colloïdmassen. Wurde die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen und von Neuem destillirtes Wasser darüber geschüttet, so wurde diese Gallerte noch klarer, und nicht selten erhielt ich eine Masse gröfserer und kleinerer Gallertkörner, welche sich schnell am Boden des Gefäfses sammelten. Auch bei wiederholtem Behandeln mit destillirtem Wasser lösten sich diese Körner nur zum Theil; die darüber stehende Flüssigkeit gab allerdings mit Salpetersäure und mit krystallinischem Kochsalz grofse, flockige Niederschläge, allein die etwas aufgequollenen Körner sedimen-

tirten sich constant wieder. Unter dem Mikroscop zeigten dieselben die gröfste Aehnlichkeit mit den Gallertklumpen, wie man sie in Schilddrüsen findet; einzelne Stücke waren ganz homogen, andere erschienen leicht streifig, geschichtet oder nach Anwendung von Druck radiär geborsten. Manche, die schon für das bloſse Auge weifs erschienen, enthielten kleine, undurchsichtige Krystalle, die aus kohlensaurem Kalk zu bestehen schienen. Nach längerem Behandeln mit Wasser hatten diese Gallertkörner übrigens eine so grofse Consistenz, dafs sie dem Drucke mit dem Deckglase einen sehr beträchtlichen Widerstand entgegenstellten. In Essigsäure quollen sie auf, lösten sich aber erst beim Kochen unter starkem Ueberschufs der Essigsäure; in dieser Lösung gab Kaliumeisencyanür einen Niederschlag. Durch Salzsäure wurden sie bläulich, aufgequollen, jedoch nicht gänzlich gelöst. — Auch wenn ich das ursprüngliche Filtrat mit dem 3- bis 4fachen Volumen destillirten Wassers verdünnte, gab es beim Eintröpfeln von Natronlauge starke Gallertkugeln, bei stärkerem Zusatz eine lockere, flockige Ausscheidung; weder die eine, noch die andere war im Ueberschusse von Wasser oder Natron löslich.

Ich habe diese Versuche mit verschiedenartigen Substanzen wiederholt und bei gleichartigen Mischungsverhältnissen stets gleichartige Resultate erhalten. Es ergiebt sich daraus Folgendes:

1. *Alkalireiches Eiweifs wird aus seinen Lösungen durch die genannten Salze ausgeschieden.* Dafs es wirklich ein eiweifsartiger Körper ist, der hier fest wird, ergiebt sich nach dem Vorstehenden von selbst. Robin und Verdeil, indem sie nur mit Eiweifs, Alkali und Magnesiasulphat experimentirten, erkannten vor dem aus einer solchen Mischung entstehenden Magnesianiederschlag, den sie richtig deuteten, das gleichzeitig ausgeschiedene Eiweifs nicht. Indem ich

hauptsächlich Natronsulphat und Chlornatrium anwendete, so entging ich von vorn herein der Möglichkeit einer solchen Verwechselung.

2. *Sehr salzreiche Eiweifslösungen können durch Zusatz von freiem Alkali sowohl in grofsen, als in kleinen Quantitäten gefällt werden.* Indefs findet sich hier der Unterschied, dafs beim Vorhandenseyn von Natronsulphat die Ausscheidung erst bei höherer, bei Kochsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

3. *Die Fällbarkeit des Eiweifses unter diesen Verhältnissen hängt wesentlich ab von der Intensität der Alkaliein-wirkung.* Sehr starke Einwirkung des Alkalis befähigt das Eiweifs, in unlöslicher Form ausgeschieden zu werden, und man kann so künstlich eine Art von Gallertmasse (Colloïd) herstellen, welche in Wasser, Alkalien, ja unter gewissen Verhältnissen auch in Säuren unlöslich ist. Eine schwache und kurze Einwirkung des Alkalis disponirt das Eiweifs nur wenig zur Ausscheidung und das Ausgeschiedene ist in Wasser wieder löslich. Eine wenn auch schwache, doch andauernde und namentlich durch Wärme unterstützte Einwirkung befördert die Ausscheidung sehr, indefs ist das Ausgeschiedene hier schon etwas schwerer in Wasser löslich.

4. *Das Alkali-Albumin ist, wenn auch nicht als identisch mit dem gewöhnlichen Eiweifs, so doch als eine ihm sehr nahe stehende Modification zu betrachten.* Die Lösung des Ausgeschiedenen bietet, wie wir sahen, noch immer die gröfste Aehnlichkeit mit Eiweifslösungen dar. Immerhin mag es seyn, dafs, wie Panum bei seinem Acid-Albumin annahm, gewisse Spaltungen des Grundkörpers vorkommen, doch dürften diese erst da eine erheblichere Bedeutung haben, wo unlösliche Ausscheidungen entstehen.

5. *Das Alkali-Albumin unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Eiweifs wesentlich durch die gröfsere Leichtigkeit,*

mit der ihm das Wasser entzogen werden kann. Dahin gehört auch die bekannte Erscheinung, dafs sich beim Abdampfen auf alkalischen Eiweifslösungen so leicht die sogenannten Caseïnhäute bilden.

6. *Das Alkali-Albumin findet sich in gröfserer Quantität in den Transsudaten (und wahrscheinlich im pankreatischen Safte), als im Blute.* Offenbar sind die thierischen Gewebe für dasselbe viel leichter permeabel, als für das gewöhnliche Eiweifs, wie es ja schon seit langer Zeit bekannt ist, dafs selbst Fette bei Anwesenheit von Alkali viel leichter durch thierische Häute hindurchgehen.

Wie es mir scheint, dürften diese Untersuchungen für die Erklärung mancher Vorgänge des thierischen Stoffwechsels Anhaltspunkte darbieten, und vielleicht möchte gerade der Weg, die gewöhnlich in den thierischen Säften vorkommenden Substanzen, wie Kochsalz und Natron, zu solchen Versuchen zu verwenden, für die Zukunft fruchtbringend seyn. Insbesondere liegt es nahe, gewisse Niederschläge, die man so oft im Körper antrifft, in Beziehung zu diesen Erfahrungen zu setzen. Schon oben habe ich die Aehnlichkeit hervorgehoben, welche zwischen den künstlichen, gallertartigen Niederschlägen und jenen pathologischen Producten bestehen, die man gegenwärtig aus Bequemlichkeitsrücksichten gewöhnlich unter dem Begriff der *Colloïdsubstanzen* zusammenzufassen pflegt. So gehören die gallertartigen Ausscheidungen in der Prostataflüssigkeit und in den Samenbläschen, die sogenannten Colloïde der Nieren sicher zu den festen Eiweifskörpern, und die Gallertkörner der Schilddrüse möchten sich in dieselbe Reihe bringen lassen. Wesentlich verschieden davon sind die schleimigen Massen vieler Gallertgeschwülste, sowie die Substanz des Eierstockscolloïds.

Was speciell die *Schilddrüse* betrifft, so ist aus einer von mir damit angestellten Analyse zu sehen, wie reich an Alkali-

Albumin ihr Saft seyn kann. Kochsalz findet sich so reichlich vor, dafs ich es häufig in Schilddrüsencysten krystallisirt angetroffen habe. Hier scheint also wohl die Möglichkeit für solche Ausscheidungen fester Albuminate gegeben. So fand ich einmal zwei grofse Bälge mit einer gelbgrünlichen, durchscheinenden, etwas schmierigen Gallertmasse gefüllt. In destillirtem Wasser löste sich ein grofser Theil auf, während der Rest trüb, weifslich, flockig, ja stellenweis so hart wie gekochtes Eiweifs wurde. (Eine ähnliche Scheidung in einen löslichen und einen unlöslichen Theil sieht man auch, wenn man Hühnereiweifs mit Wasser behandelt.) Die filtrirte Lösung veränderte sich beim Kochen gar nicht, doch zeigten zahlreiche, am Glase festhaftende Blasen, in deren Umfange sich eine durchscheinende Substanz ansetzte, das Vorhandenseyn von Alkalialbuminat. In der That genügte der Zusatz von etwas Essigsäure, um sofort eine grofse, gleichmäfsige Trübung der Flüssigkeit hervorzubringen, die jedoch in dem geringsten Ueberschusse löslich war. Salpetersäure gab eine schnell flockig und bald gelblich werdende Fällung. Essigsäure machte nichts, jedoch gab Kaliumeisencyanür dann einen starken Niederschlag. — Die ungelösten Theile wurden auch durch Essigsäure nicht gelöst und erst beim Kochen damit quollen sie etwas auf; in dem davon erlangten Filtrat machte Kaliumeisencyanür eine geringe, flockige Trübung. Der Rückstand war mikroscopisch unverändert. Salzsäure machte gleichfalls keine erhebliche Veränderung und nur beim Kochen wurde die Masse violett, obwohl nicht gelöst; in der filtrirten Flüssigkeit gab Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag.

Ueber einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper;

von *Adolph Strecker.*

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt *), dafs Aldehyd-Ammoniak und Blausäure beim Erwärmen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sich zu einer schwachen Basis, *Alanin* genannt, vereinigen, indem die Elemente von 2 Aeq. Wasser eintreten, während das Ammoniak mit der Chlorwasserstoffsäure Salmiak bildet. Die Gleichung:

$$\underset{\text{Aldehyd-Ammoniak.}}{C_4H_4O_2, NH_3} + HCl + \underset{\text{Blausäure.}}{C_2NH} + 2\,HO = \underset{\text{Alanin.}}{C_6H_7NO_4} + NH_4Cl$$

stellt diesen Vorgang näher dar.

Ich erwähnte schon damals, dafs man unter geänderten Umständen andere Producte erhält, und bin nun im Stande, eines derselben, welches ich *Hydrocyanaldin* nennen will, näher zu beschreiben.

Mischt man Aldehyd-Ammoniak und Blausäure in wässeriger Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so dafs die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction annimmt, und überläfst dieselbe in verschlossenen Gefäfsen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so bilden sich nach längerer oder kürzerer Zeit, besonders leicht im Sonnenlicht, farblose Krystallnadeln in derselben, die allmälig wachsen, so dafs zuletzt die ganze Flüssigkeit davon durchzogen ist. Nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Wasser sind diese Krystalle reines Hydrocyanaldin. In kochendem Wasser löst es sich in ansehnlicher Menge auf und scheidet sich beim Erkalten wieder gröfstentheils in farblosen Schuppen ab. Aus

*) Diese Annalen LXXV, 27.

verdünnten Lösungen scheidet es sich langsam in nadelförmigen Krystallen aus. Es hat keine Reaction auf Pflanzenfarben, ist geschmacklos, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich. In höherer Temperatur schmilzt es und sublimirt bei nicht zu schnellem Erhitzen unzersetzt; rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Schwärzung und verbreitet dabei einen der Blausäure ähnlichen Geruch. Die wässerige Lösung desselben giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Salpetersäure. Erhitzt man indessen die mit Salpetersäure stark angesäuerte silberhaltige Lösung zum Kochen, so scheidet sich bald Cyansilber aus, während gleichzeitig das Auftreten von Aldehyd durch den Geruch sich zu erkennen giebt. Kalilauge scheint in der Kälte keine Einwirkung zu haben; beim Erhitzen entweicht Ammoniak, während die Flüssigkeit durch das sogenannte Aldehydharz gebräunt wird. Ich habe noch keine Verbindung des Hydrocyanaldins darzustellen vermocht, so dafs das Aequivalent desselben nicht direct bestimmt werden konnte.

Die Analyse des Hydrocyanaldins gab folgende Resultate :

I. 0,2789 Grm. im Vacuum getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,6265 Grm. Kohlensäure und 0,1713 Grm. Wasser.

II. 0,1708 Grm. an der Luft getrocknete Substanz gaben 0,3820 Grm. Kohlensäure und 0,1055 Grm. Wasser.

Der Stickstoffgehalt wurde nach der relativen Methode bestimmt, wobei Kohlensäure und Stickstoffgas im Verhältnifs von 190 : 44 und 602 : 138 erhalten wurde, was auf 1 Aeq. Stickstoff 4,5 Aeq. Kohlenstoff entspricht. Diese Bestimmungen führen zu der Formel :

$$C_9H_6N_2 \text{ oder } C_{18}H_{12}N_4,$$

welche sich in folgender Weise mit den gefundenen Zahlen vergleicht :

		Berechnet		Gefunden	
				I.	II.
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	61,4	61,3	61,0
12 „	Wasserstoff	12	6,8	6,8	6,9
4 „	Stickstoff	56	31,8	31,9	32,1
		176	100,0	100,0	100,0.

Die Bildungsgleichung des Hydrocyanaldins ist hiernach:

$$3(C_4H_4O_2, NH_3)+3C_2NH+2HCl=C_{18}H_{12}N_4+6HO+2NH_4Cl.$$

Sie entspricht, wenn gleich nicht genau, der Entstehung des Thialdins:

$$3\ (C_4H_4O_2, NH_3) + 6\ HS = C_{12}H_{12}NS_4 + 6\ HO + 2\ NH_4S.$$

In beiden Fällen tritt die Neigung des Aldehyds, sein Aequivalent zu verdreifachen, entschieden hervor. 1 Aeq. Ammoniak bleibt in der Verbindung und 2 Aeq. Ammoniak treten aus. Während aber das Thialdin entschieden basische Eigenschaften zeigt, treten diese bei dem Hydrocyanaldin sehr zurück, oder sie sind ganz verschwunden. Wenn das Hydrocyanaldin überhaupt mit Säuren Verbindungen einzugehen vermag, so müssen dieselben schon durch Wasser zersetzt werden, da die aus der schwach salzsauren Flüssigkeit sich abscheidenden Krystalle keine Salzsäure enthalten.

Das Hydrocyanaldin könnte seiner Zusammensetzung nach als eine Verbindung von Mellan C_6N_4 mit $C_{12}H_{12}$, oder als eine dem Mellan homologe Verbindung betrachtet werden. Sein Verhalten in der Wärme, sowie gegen Salpetersäure, spricht indessen gegen diese Annahmen.

Einen ganz anderen Körper erhält man, wenn Aldehydammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Säure gemischt und erhitzt werden. Es entweicht hierbei viel Cyanammonium und die Masse färbt sich stark braun, aber gleichzeitig entsteht ein in farblosen dünnen Nadeln krystallisirender, in Aether sehr leicht löslicher Körper, mit dessen genauerer Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Ueber einige neue Verbindungen der Milchsäure; von *Demselben.*

Die Ansicht Gerhardt's, dafs die Milchsäure eine zweibasische Säure sey und in ihrem Atom 12 Aeq. Kohlenstoff enthalte (nicht 6, wie man früher annahm), ist jetzt ziemlich allgemein angenommen. In der That läfst die Verwandlung derselben in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff ($C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 4\,CO_2 + 4\,H$) kaum eine andere Annahme zu, und die Zerlegung der Milchsäure beim Erwärmen in Anhydrid und Wasser, und die Bildung von Lactaminsäure bieten schon für sich hinreichende Gründe dar, um die Verdoppelung der älteren Formel zu rechtfertigen. Bis vor wenigen Jahren kannte man indessen noch keine Salze dieser Säure, welche den bei zweibasischen Säuren so gewöhnlichen sauren Salzen entsprechen, und erst durch die Untersuchung von Engelhardt und Maddrell sind wir mit zweifach-milchsauren Salzen bekannt geworden. Die in dem Folgenden zu beschreibenden milchsauren Salze, welche gleichzeitig zwei verschiedene Metalloxyde enthalten, zeigen endlich, dafs auch in dieser Beziehung die Milchsäure entschieden den Character einer zweibasischen Säure besitzt.

Ich wurde zur Untersuchung dieser Salze veranlafst durch das Bedürfnifs, mir ein krystallisirbares milchsaures Salz zur Darstellung des Milchsäureäthers zu verschaffen, welches beim Erhitzen leicht schmelze. Die milchsauren Alkalisalze krystallisiren nicht, sondern hinterbleiben beim Eindampfen als syrupartige, schwierig zu trocknende Massen, während die milchsauren Erdalkalisalze zwar krystallisiren und leicht zu trocknen sind, aber nur sehr schwierig schmelzen.

Milchsaurer Kali-Kalk. $CaO, KO, C_{12}H_{10}O_{10}$. — Zur Darstellung dieses Salzes theilt man eine wässerige Lösung von milchsaurem Kalk in zwei gleiche Theile, fällt aus dem einen den Kalk mit kohlensaurem Kali aus, vermischt hierauf beide Lösungen und dampft die klare Flüssigkeit im Wasserbade ein. Es hinterbleibt hierbei eine syrupartige Masse, die beim fortgesetzten Erwärmen sich allmälig in eine Masse durchsichtiger körniger Krystalle verwandelt. Hatte man einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali angewandt, so werden die Körner gröfser, aber ein Theil der Flüssigkeit krystallisirt nicht. Durch rasches Abwaschen mit kaltem Wasser läfst sich der unkrystallinische Syrup entfernen. Man erhält so 1 bis 2 Linien grofse Krystalle, scheinbar monoklinometrische Octaëder. Die farblosen harten Körner lösen sich in der Kälte langsam in Wasser, leicht in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt aus der passend verdünnten Lösung milchsaurer Kalk aus.

Die Krystalle verlieren bei 120° nicht an Gewicht; in höherer Temperatur schmelzen sie ohne Zersetzung, und erstarren beim Erkalten zu einer glasartigen Masse.

I. 0,709 Grm. derselben gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure befeuchtet 0,4610 Grm. schwefelsaures Kali und schwefelsauren Kalk.

II. 0,990 Grm. wurden mit kohlensaurem Ammoniak gefällt; der Niederschlag, in schwefelsaures Salz verwandelt, wog 0,2700 Grm.

III. 0,9250 Grm. gaben ferner 0,187 Grm. kohlensauren Kalk und 0,3010 Grm. Chlorkalium.

Die Zusammensetzung berechnet sich hiernach:

	Berechnet		Gefunden	
			I u. II.	III.
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	68,3	68,4	68,2
CaO	28	11,8	11,2	11,3
KO	47,1	19,9	20,4	20,5
	237,1	100,0	100,0	100,0.

Milchsaurer Natron-Kalk. $CaO, NaO, C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,HO$. — Dieses Salz wurde auf entsprechende Weise wie das vorhergehende dargestellt. Es krystallisirt aus der concentrirten Lösung beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, harten Körnern, die beim Erhitzen auf 100° unter Verlust von Wasser undurchsichtig werden und in höherer Temperatur schmelzen.

1,3110 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 130° 0,1020 Grm. Wasser, oder 7,8 pC.

1,3105 Grm. verloren ebenso 0,1100 Grm. Wasser, oder 8,4 pC.

0,5135 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1575 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,5155 Grm. desselben Salzes gaben 0,3215 Grm. schwefelsaures Natron.

		Berechnet		Gefunden	
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	73,3	73,6		
CaO	28	12,7	12,6		
NaO	31	14,0	13,8		
	221	100,0	100,0		
$C_{12}H_{10}O_{10}, CaO, NaO$	221	92,5	—		—
$2\,HO$	18	7,5	7,8		8,4
	239	100,0.			

Milchsaures Natron-Zinkoxyd. $ZnO, NaO, C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,HO$. — Milchsaures Zinkoxyd wurde theilweise durch kohlensaures Natron gefällt und die Lösung im Wasserbad eingedampft. Der syrupartige Rückstand erstarrte beim Erkalten gröfstentheils zu einer etwas weichen krystallinischen Masse, die zwischen Papier gepreſst und über Schwefelsäurehydrat getrocknet wurde. Sie löst sich leicht in Wasser, doch krystallisirt aus der mäfsig verdünnten Lösung milchsaures Zinkoxyd aus.

Die über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 120° 9,0 pC. Wasser (1,917 Grm. verloren 0,1775 Grm.).

1,7935 Grm. des bei 120° trocknen Salzes gaben 0,3085 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet		Gefunden
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	69,4	—
ZnO	40,5	17,3	17,2
NaO	31	13,3	—
	233,5	100,0.	

Das *milchsaure Kali-Zinkoxyd*, welches ebenso dargestellt wurde, enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser. Es wurde nicht analysirt. Da durch das Angeführte die Existenz eigenthümlicher milchsaurer Doppelsalze hinlänglich erwiesen war, so habe ich keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt.

Milchsaures Aethyloxyd. $2\,C_4H_5O, C_{12}H_{10}O_{10}$. — Lepage*) hat schon die Darstellung dieser Verbindung versucht. Er destillirte milchsauren Kalk mit Weingeist und Schwefelsäurehydrat, entwässerte das hierbei erhaltene Destillat mit Chlorcalcium, und rectificirte die abgegossene Flüssigkeit. Er erhielt ein wasserhelles Fluidum, von 0,866 spec. Gewicht, das bei 77° kochte, und mit Kali oder Kalk versetzt milchsaure Salze gab. Dafs man auf diese Weise kein von Alkohol freies Product erhalten kann, ist leicht einzusehen, und die in dem Folgenden zu beschreibenden Versuche zeigen, dafs, wenn überhaupt Milchsäureäther einen Bestandtheil der von Lepage erhaltenen Flüssigkeit bildete, derselbe keinenfalls die Hauptmasse der Flüssigkeit ausmachte.

Mischt man trocknen milchsauren Kalikalk mit äthyloxydschwefelsaurem Kali in dem Verhältnifs von 1 : 1,4 Theilen, und erhitzt das feingepulverte Gemenge in einer Retorte im Oelbad, so findet bei etwa 150° eine Einwirkung statt; die

*) Journ. f. pract. Chemie XXXI, 377.

Masse wird halbflüssig und es entwickeln sich Dämpfe, die in der Vorlage zu einer fast farblosen Flüssigkeit sich verdichten. Die Zersetzung vollendet sich bei einer 180° nicht übersteigenden Temperatur, so dafs der Rückstand in der Retorte bei dem Erhitzen über freiem Feuer nur noch Spuren von Destillat liefert, ohne sich zu schwärzen.

Das Destillat besitzt einen unangenehmen haftenden Geruch, der wahrscheinlich von einer kleinen Menge eines schwefelhaltigen Stoffes herrührt. Mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht löst es unter Erwärmung eine reichliche Menge davon auf und nach kurzer Zeit erstarrt die Masse fast vollkommen zu einem Haufwerk durchsichtiger und farbloser Krystallkörner, die rechtwinkelige Prismen zu seyn scheinen. Die Krystalle schmelzen beim Erwärmen und entwickeln hierauf leicht condensirbare Dämpfe, während ein Rückstand von farblosem Chlorcalcium hinterbleibt.

Die Krystalle sind eine Verbindung von milchsaurem Aethyloxyd mit Chlorcalcium, zusammengesetzt nach der Formel:

$$CaCl + 2\ C_4H_5O,\ C_{12}H_{10}O_{10},$$

wie folgende Analysen derselben zeigen.

Die zwischen Papier gepreſsten Krystalle wurden im Platinschiffchen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt.

I. 0,2118 Grm. einer ersten Bereitung gaben 0,3140 Grm. Kohlensäure und 0,1300 Grm. Wasser. Der im Platinschiffchen bleibende Rückstand (Chlorcalcium) wog 0,0408 Grm.

II. 0,4620 Grm. derselben Substanz gaben nach dem Auflösen in Wasser 0,259 Grm. Chlorsilber und 0,007 Grm. metallisches Silber, entsprechend 12,9 pC. Chlor.

III. 0,2184 Grm. einer neuen Darstellung gaben 0,3260 Grm. Kohlensäure, 0,1313 Grm. Wasser und 0,0420 Grm. Chlorcalcium.

Auf 100 Theile berechnet:

	Aeq.	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
Kohlenstoff	20	120	41,2	40,4	—	40,8
Wasserstoff	20	20	6,9	6,8	—	6,8
Sauerstoff	12	96	32,8	—	—	—
Chlor	1	35,5	12,2	19,2	12,9	19,2
Calcium	1	20	6,9		—	
		291,5	100,0.			

Offenbar enthielten die Krystalle eine kleine Menge von Chlorcalcium mechanisch beigemengt.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dafs viele zusammengesetzte Aetherarten Chlorcalcium auflösen, und Liebig fand, dafs aus einer solchen Lösung in Essigäther farblose Krystalle sich abschieden, die aber nicht analysirt wurden.

Durch Erwärmen dieser Krystalle in einer Retorte läfst sich reineres milchsaures Aethyloxyd gewinnen. Das Destillat ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, 1,08 spec. Gewicht, die keinen constanten Siedepunkt zeigt. Die Hauptmasse destillirt zwischen 150° und 160° über. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Die Mischung derselben mit Wasser zeigt dagegen sogleich saure Reaction. Kocht man diese Mischung kurze Zeit mit Zinkoxyd, so krystallisirt beim Erkalten milchsaures Zinkoxyd.

0,2550 Grm. lufttrockenes Zinksalz verloren bei 110° 0,0470 Grm. Wasser oder 18,4 pC.

0,2062 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0685 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet		Gefunden
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	66,7	66,8
2 ZnO	81	33,3	33,2
	243	100,0	100,0.

	Berechnet		Gefunden
2 ZnO, $C_{12}H_{10}O_{10}$	243	81,8	—
+ 6 HO	54	18,2	18,4
	297	100,0.	

Es geht hieraus hervor, dafs der Milchsäureäther bei der Zerlegung mit Wasser (unter den angegebenen Umständen) keine *Aethermilchsäure* bildet, sondern in gewöhnliche Milchsäure (und Alkohol) sich verwandelt. Mischt man Milchsäureäther mit absolutem Alkohol und leitet trockenes Ammoniak ein, so entsteht Lactamid, welches beim Verdunsten der Lösung in farblosen Krystallblättern hinterbleibt. Die Lösung dieser Krystalle in Alkohol schied auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid in der Kälte keine Spur von Platinsalmiak aus, aber beim Kochen entstand eine grofse Menge davon.

Ich habe die Dampfdichte des Milchsäureäthers zu ermitteln versucht, mufs aber bedauern, dafs die geringe Menge (etwa 2 Gramm), welche mir nach den vorhergehenden Versuchen noch zu Gebote stand, keine genauere Bestimmung zuliefs.

Gefunden		Berechnet		
Inhalt des Glasballons 342 Cub. Cent.	20 Vol.	C	16,58	
Barometerstand 746 M. M.	40 „	H	2,77	
Temperatur des Oelbades 200°	12 „	O	13,27	
Temperatur der Luft 15°			32,62	
Uebergewicht des Ballons 0,3565			8	= 4,08.
Zurückgebliebene Luft 96 Cub. Cent.				
Dampfdichte 4,75.				

Nach diesem Versuche würde 1 Atom Milchsäureäther im Dampfzustand 8 Volumina einnehmen. Wenn man es als festgestellt ansehen kann, dafs das Aequivalentvolum aller organischen Stoffe im Dampfzustand 4 oder 2 beträgt, so mufs man hiernach die Formel des Milchsäureäthers halbiren und

C_4H_5O, $C_8H_5O_5$ schreiben, wofür auch der verhältnifsmäfsig niedrige Siedepunkt desselben spricht. Da aber die gewöhnliche Milchsäure in allen übrigen Beziehungen durchaus den Character einer zweibasischen Säure zeigt, so könnte man zur Erklärung dieser Anomalie annehmen, dafs der Milchsäureäther $2\,C_4H_5O$, $C_{12}H_{10}O_{10}$ bei dem Erhitzen eine Spaltung in 2 Atome der Verbindung C_4H_5O, $C_8H_5O_5$ erleidet. Nimmt man die *Fleischmilchsäure* als einbasische Säure HO, $C_8H_5O_5$ an, so könnte der Aether der gewöhnlichen Milchsäure bei dem Erhitzen in den Aether der Fleischmilchsäure verwandelt werden. Da man aber bei der Zerlegung des Aethers mit Wasser keine Fleischmilchsäure, sondern gewöhnliche Milchsäure erhält, so müfste die Rückverwandlung im entgegengesetzten Sinne mit gleicher Leichtigkeit von Statten gehen, wie erstere. Zur weiteren Aufklärung dieser Hypothese bedarf es noch fortgesetzter Versuche; ich bemerke indessen, dafs die folgende Untersuchung gleichfalls eine unter gewissen Umständen eintretende Spaltung von einem Atom zweibasischer Milchsäure in zwei Atome einbasischer Milchsäure zu beweisen scheint.

Benzoëmilchsäure. HO, $C_{20}H_9O_7$.

Bei der Untersuchung einiger aus der Hippursäure entstehenden Producte, welche Hr. Socoloff und ich vor einigen Jahren veröffentlicht *) haben, hatten wir gefunden, dafs die *Benzoglycolsäure* HO, $C_{18}H_7O_7$, als deren Amidverbindung die Hippursäure betrachtet werden kann, eine Doppelsäure ist, welche Benzoësäure und Glycolsäure in gepaarter Verbindung enthält. Wir hielten es für wahrscheinlich, dafs die Benzoglycolsäure direct aus Benzoësäure und Glycolsäure

*) Diese Annalen LXXX, 43.

dargestellt werden könne, und dafs entsprechende Doppelsäuren aus Benzoësäure und den Homologen der Glycolsäure, namentlich Milchsäure und Leucinsäure, sich darstellen lassen würden. Ein vorläufiger Versuch mit Milchsäure und Benzoësäure zeigte uns, dafs in der That beim Erhitzen einer Mischung beider Säuren eine Veränderung stattfindet, und eine aus dem Product der Einwirkung dargestellte Silberverbindung zeigte einen der vermutheten Zusammensetzung (AgO, $C_{20}H_9O_7$) nahe kommenden Gehalt an Silberoxyd. Wir fanden nämlich 39,7 pC. Silberoxyd, die Theorie verlangt 38,5 pC.

Die interessanten Entdeckungen Gerhardt's, welche uns Doppelverbindungen verschiedener wasserfreien Säuren (z. B. Benzoëessigsäure $C_4H_3O_3$, $C_{14}H_5O_3$) kennen lehrten, die von der Benzoglycolsäure so verschieden sind, veranlafste mich, die vorläufigen Versuche über Benzoëmilchsäure wieder aufzunehmen. Am auffallendsten unterscheidet sich Benzoglycolsäure von der Benzoëessigsäure und deren entsprechenden Verbindungen dadurch, dafs erstere mit Metalloxyden sich vereinigt und dabei 1 Aeq. Wasser ausscheidet, während letztere gar nicht mehr den Character von Säuren besitzen, sondern in jeder Hinsicht den *Anhydriden* entsprechen, mit dem Unterschied, dafs sie zwei verschiedene Radicale enthalten.

Erhitzt man ein Gemenge von 10 Theilen syrupdicker Milchsäure mit 14 Theilen Benzoësäure in einer Retorte im Oelbad auf 150°, so destillirt Wasser über und der Hals der Retorte bekleidet sich mit Krystallen von Benzoësäure. Am zweckmäfsigsten steigert man die Temperatur auf 200° und unterhält dieselbe einige Stunden lang. Der Rückstand in der Retorte bildet eine geschmolzene, schwach braun gefärbte Masse, die beim Erkalten sehr allmälig zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt. Unter den angeführten Verhältnissen erhält man hierbei stets ein Gemenge von Benzoësäure und Benzoëmilchsäure, die sich leicht nach derselben

Methode von einander trennen lassen, welche wir, Herr Socoloff und ich, früher für ein Gemenge von Benzoësäure und Benzoglycolsäure angewendet haben. Kocht man nämlich das Gemenge der beiden Säuren mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, und trägt dabei Sorge, eine zur vollständigen Lösung unzureichende Menge von kohlensaurem Natron anzuwenden, so vereinigt sich die Benzoëmilchsäure, als die stärkere Säure, zuerst mit dem Natron, und die Benzoësäure, sowie der gefärbte Stoff, bleiben gröfstentheils im Rückstand. Die wässerige Lösung enthält hierbei nicht mehr Benzoësäure, als Wasser aufzulösen im Stande ist, und diese kleine Menge kann man der Flüssigkeit leicht durch Schütteln mit Aether entziehen. Die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure farblose Krystalle von Benzoëmilchsäure ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Aetherweingeist gereinigt werden.

Die so dargestellte Benzoëmilchsäure bildet farblose Krystalle, die bald mehr tafelförmig, bald speerförmig sind, niemals aber in Form von dünnen Blättchen erhalten werden, wie die Benzoësäure. Die Krystalle fühlen sich etwas fettig an und schmelzen in trockenem Zustand bei 112°. Beim Erkalten bleibt die Säure flüssig und erstarrt erst nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Sie sublimirt beim Erhitzen auf 100° oder 120° nicht, und man kann daher die geringste Menge von Benzoësäure, welche der Säure beigemengt ist, dadurch entdecken, dafs man die trockenen Krystalle zwischen zwei Uhrgläsern auf einem Wasserbad erhitzt. Bei Gegenwart von Benzoësäure sublimirt diese auf das obere Uhrglas. Bei starkem Erhitzen von Benzoëmilchsäure siedet sie und es sublimiren Krystalle, wie es scheint unveränderte Säure.

Die Benzoëmilchsäure löst sich in 400 Theilen kaltem Wasser, leichter in kochendem. Kocht man sie mit einer zur voll-

ständigen Auflösung unzureichenden Menge von Wasser, so schmilzt der ungelöst bleibende Theil. Beim Erkalten wird die Lösung milchig und klärt sich nur allmälig unter Abscheidung von Krystallnadeln. In Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, und Aether entzieht sie beim Schütteln der wässerigen Lösung vollkommen. Das Verhalten der Säure gegen Wasser, Alkohol und Aether ist daher dem der Benzoësäure sehr ähnlich; doch schmilzt letztere Säure nicht in kochendem Wasser, aufser bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure. Die lufttrockene Säure, welche beim Erhitzen zum Schmelzen kein Wasser verliert, wurde der Analyse unterworfen.

0,1852 Grm., mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,4185 Grm. Kohlensäure und 0,0872 Grm. Wasser.

Unter Berücksichtigung des aus dem Barytsalz und Silbersalz abgeleiteten Aequivalents führt diese Analyse zu der Formel :

$$C_{20}H_{10}O_8,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		Berechnet		Gefunden
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	61,8	61,6
10 „	Wasserstoff	10	5,2	5,2
8 „	Sauerstoff	64	33,0	33,2
		194	100,0	100,0.

Die Benzoëmilchsäure bildet mit den meisten Metalloxyden in Wasser lösliche Salze, die mit denen der Benzoësäure grofse Aehnlichkeit haben. Die Alkalisalze schlagen aus neutralen Eisenoxydlösungen das Eisenoxyd völlig nieder.

Das *Natronsalz* wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron, Eindampfen und Behandlung des Rückstandes mit kochendem absolutem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten.

Der *benzoëmilchsaure Baryt* krystallisirt aus der wässerigen Lösung in glänzenden, dünnen sechsseitigen Blättchen. Das lufttrockene Salz verlor bei 100° 17,6 pC. Wasser (0,4570 Grm. verloren 0,0802 Grm.), entsprechend 6 Aeq. Wasser (berechnet 17,1 pC.).

0,3222 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1428 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet		Gefunden
$C_{20}H_9O_7$	185	70,7	70,9
BaO	76,5	29,3	29,1
	261,5	100,0	100,0.

Das *benzoëmilchsaure Silberoxyd* wurde durch Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Benzoëmilchsäure in Ammoniak als ein flockiger Niederschlag erhalten, der in kochendem Wasser sich löste und beim Erkalten in farblosen, feinen Nadeln wieder krystallisirte.

0,2410 Grm. Silbersalz hinterliefsen beim Verbrennen 0,0870 Grm. Silber.

	Berechnet		Gefunden
$C_{20}H_9O_6$	193	64,5	63,9
Ag	108	35,5	36,1
	301	100,0	100,0.

Die Benzoëmilchsäure unterscheidet sich von der Benzoësäure noch dadurch, dafs die neutralen Lösungen ihrer Salze durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt werden, und selbst auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag.

Die Benzoëmilchsäure zerfällt bei dem Kochen mit Wasser sehr langsam in Benzoësäure und Milchsäure; etwas schneller geschieht diefs beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich hierbei ein Theil der Benzoësäure und bei dem Erkalten krystallisirt die Hauptmenge dieser Säure aus. Die gelöst

bleibende Milchsäure habe ich auf folgende Weise für sich erhalten.

Ich kochte Benzoëmilchsäure 12 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte die beim Erkalten der Flüssigkeit sich abscheidende Benzoësäure ab und schlug durch Kochen mit kohlensaurem Bleioxyd die Schwefelsäure nieder, worauf die abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und mit Zinkoxyd gekocht wurde. Beim Eindampfen krystallisirte milchsaures Zinkoxyd, welches mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es besafs ganz das Aussehen von gewöhnlich milchsaurem Zinkoxyd.

1,1065 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° 0,1990 Grm. Wasser, oder 18,0 pC.

0,4235 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,1410 Grm. Zinkoxyd, oder 33,3 pC. Zinkoxyd.

Es ist also das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure $2\,ZnO, C_{12}H_{10}O_{10} + 6\,HO$, welches 18,2 pC. Krystallwasser und 33,3 pC. Zinkoxyd (im trockenen Zustande) enthält, während das Zinksalz der Fleischmilchsäure nur 13 pC. Wasser enthält.

Die Bildung und Zersetzung der Benzoëmilchsäure läfst sich daher durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + 2\,\underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} = 2\,(\underset{\text{Benzoëmilchsäure}}{C_{20}H_{10}O_8}) + 4\,HO$$

darstellen.

Dieser Gleichung zufolge könnte man die Benzoëmilchsäure als eine zweibasische Säure ansehen und ihr Aequivalent verdoppeln. Die Uebereinstimmung derselben mit der ihr homologen Benzoglycolsäure $HO, C_{18}H_7O_7$, würde diefs aber nur in dem Falle zulassen, wenn auch letztere Säure zweibasisch wäre. Man würde dann aber auch genöthigt

seyn, die Formel der Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$ zu verdoppeln, woraus wieder die Verdoppelung der Formel des Glycocolls $C_4H_5NO_4$ und der homologen Verbindungen folgen würde. Da aber aus dem Verhalten der Hippursäure und des Glycocolls sich keine Gründe herleiten lassen, welche diese Verdoppelung des Aequivalents rechtfertigen, und die Verbindungen der Benzoglycolsäure und Benzoëmilchsäure, soweit sie untersucht sind, auch nicht die Annahme von dem zweibasischen Character dieser Säuren unterstützen, so mufs ich, so lange weitere Anhaltspunkte fehlen, die Benzoëmilchsäure als eine einbasische Säure ansehen.

Was die Constitution dieser Säure betrifft, so läfst sie sich als eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure HO, $C_{14}H_5O_3$ und Lactid $C_6H_4O_4$ ansehen. Versuchen wir diesen ziemlich unbestimmten Begriff näher zu erläutern. Die Benzoëmilchsäure zeigt so grofse Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, wie die Nitrobenzoësäuren und die Chlorbenzoësäuren, wefshalb man ihr wohl eine ähnliche rationelle Zusammensetzung zuschreiben mufs. Wenn wir die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäuren und Chlorbenzoësäuren daher durch die Schreibweise :

$$\left.\begin{matrix}HO,\ C_{14}H_4\\ NO_4\end{matrix}\right\} O_3 \qquad \left.\begin{matrix}HO,\ C_{14}H_4\\ Cl\end{matrix}\right\} O_3$$

$$\left.\begin{matrix}HO,\ C_{14}H_3\\ 2\ NO_4\end{matrix}\right\} O_3 \qquad \left.\begin{matrix}HO,\ C_{14}H_3\\ Cl_2\end{matrix}\right\} O_3$$

versinnlichen, so könnte man entsprechend die Formel der Benzoëmilchsäure und Benzoglycolsäure

$$\left.\begin{matrix}HO,\ C_{14}H_4\\ C_6H_5O_4\end{matrix}\right\} O_3 \text{ und } \left.\begin{matrix}HO,\ C_{14}H_4\\ C_4H_3O_4\end{matrix}\right\} O_3$$

schreiben.

Der Unterschied zwischen diesen Säuren und den von Gerhardt entdeckten Verbindungen von Benzoësäure mit Essigsäure und ähnlichen Säuren besteht daher darin, dafs

in letzteren der Wasserstoff des *Hydratwassers* durch ein organisches Radical vertreten ist, während in der Benzoëmilchsäure ein Theil des Wasserstoffs in dem *Radical* der Benzoësäure durch ein organisches Radical ersetzt ist, wie diefs übersichtlich durch folgende Formeln dargestellt werden kann :

Benzoësäurehydrat	Benzoëessigsäure	Benzoëmilchsäure
$C_{14}H_5O_3$	$C_{14}H_5O_3$	$C_{14}H_4(C_6H_5O_4)O_3$
HO	$C_4H_3O_3O$	HO.

Das hypothetische Radical *Lactyl* $C_6H_5O_4$, welches wir dergestalt in der Benzoëmilchsäure annehmen, steht zu der Milchsäure (als einbasische Säure betrachtet) in dem Verhältnifs, wie Gerhardt's Acetyl $C_4H_3O_2$ zur Essigsäure, oder Liebig's Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ zur Benzoësäure.

Essigsäure	Benzoësäure	Milchsäure
$C_4H_3O_2 + O$	$C_{14}H_5O_2 + O$	$C_6H_5O_4 + O$
$H + O$	$H + O$	$H + O$

Die Zimmtsäure HO, $C_{18}H_7O_3$, welche zu der Benzoësäure in so naher Beziehung steht, läfst sich in entsprechender Weise als Acetylbenzoësäure betrachten, oder als Benzoësäure, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Acetyl C_4H_3 vertreten ist : HO, $C_{14}\,{}^{H_4}_{C_4H_3}O_3$.

In der That wird diese Säure, wie Chiozza gezeigt hat, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure verwandelt. Im Falle diese Ansicht richtig ist, würde man die Zimmtsäure aus Chlorbenzoyl und Aldehyd ($C_{14}H_5O_2Cl + C_4H_4O_2 = C_{18}H_8O_4 + HCl$) darstellen zu können die Aussicht haben. Es versteht sich von selbst, dafs das Verhältnifs zwischen Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$ und Margarinsäure $C_{34}H_{32}O_4$ und deren Homologen eine gleiche Deutung zuläfst.

Die Bildung und Zersetzung der Benzoëmilchsäure und die Dampfdichte des Milchsäureäthers würden uns ohne

Zweifel veranlassen, die Milchsäure als einbasische Säure zu betrachten, wenn nicht das übrige Verhalten der Milchsäure durchaus dem der zweibasischen Säuren entspräche. Um diese verschiedenen, einander scheinbar widersprechenden Erscheinungen zu vereinigen, betrachte ich das Atom der Milchsäure aus zwei gleichen Gruppen zusammengesetzt, die unter gewissen Umständen sich trennen, unter anderen Bedingungen aber wieder zusammentreten:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_5, & HO \\ C_6H_5O_5, & HO \end{matrix}\right\} = C_{12}H_{10}O_{10}, \; 2\,HO.$$

Es ist wahrscheinlich, dafs die Fleischmilchsäure die eine der in der gewöhnlichen Milchsäure enthaltenen Atomgruppen ist, sowie dafs das Lactid und das Lactamid gleichfalls nur die halbe Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, wie die gewöhnliche Milchsäure, aus welcher sie entstanden sind.

Ueber ein neues Harnstoffsalz;

von *O. Beckmann.*

In Bezug auf die Frage, ob aus Harnstoff durch unterchlorigsaure Salze aller Stickstoff als Stickgas erhalten werden kann, hatte ich Hrn. Beckmann veranlafst, einige Versuche zu machen, die ihn auf die Entdeckung eines bis jetzt unbekannten Harnstoffsalzes geführt haben. Dasselbe kann als eine Verbindung von Salmiak mit salzsaurem Harnstoff betrachtet werden, zusammengesetzt nach der Formel $2\,\dot{N}H^4Cl + Ur^2H\ddot{C}l$. Da aber Werther gezeigt hat, dafs der Harnstoff mit vielerlei Salzen bestimmte Verbindungen bilden kann, so ist es am wahrscheinlichsten, dafs auch dieses Salz dazu

gehört, das heifst, dafs es eine Verbindung von 2 Atomen Harnstoff-Chlorammonium mit 1 Atom salzsaurem Harnstoff ist = 2 $\dot{N}H^4ClUr + UrHCl$.

Dieses Salz entsteht, wenn man in einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk oder Natron Harnstoff auflöst. Am besten ist es, eine Harnstofflösung mit Natronlauge zu versetzen und dann so lange Chlor einzuleiten, bis sich kein Stickgas mehr entwickelt. Das überschüssige unterchlorigsaure Salz wird dann durch Zumischung von etwas Ammoniak zerstört, die Lösung zur Trockne verdunstet und aus der Salzmasse die neue Verbindung durch ein Gemische von Alkohol und Aether ausgezogen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird sie gereinigt. Der zugleich gebildete Salmiak wird in Würfeln krystallisirt erhalten.

Das Salz bildet grofse Krystallblätter, ist sehr leicht löslich und schmilzt beim Erhitzen, indem es sich zersetzt und ein Sublimat giebt, welches aus Salmiak und Harnstoff besteht. Aus seiner Lösung fällt Salpetersäure Harnstoff; Kali entwickelt damit Ammoniak.

	Durch die Analyse gefunden	Nach obiger Formel
Kohlenstoff	10,46	11,12
Wasserstoff	7,18	6,49
Ammonium	11,14	11,12
Chlor	32,89	32,92.

Die Abweichung im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt rührt davon her, dafs zur Analyse, wie sich nachher zeigte, ein von freiem Salmiak nicht ganz befreites Salz angewandt wurde.

W.

Ueber das Fett der Myristica Otoba und einen darin enthaltenen neuen Körper;

von *E. Uricoechea.*

Unter dem Namen *Otoba* ist bei uns in Neu-Granada ein Fett bekannt, das von der Myristica Otoba, ohne Zweifel durch Auspressen der Früchte, gewonnen wird. Nach Bonpland*) wächst dieser der Republik Neu-Granada eigenthümliche, 40 bis 50 Fufs hohe Baum nur in den wärmeren Gegenden, und die Versuche, ihn auf die Hochebene von Bogotá zu verpflanzen, sind nicht gelungen. Die Früchte haben denselben Geschmack wie die gewöhnlichen Muskatnüsse, und Bonpland ist der Meinung, dafs sie auf dieselbe Weise anwendbar seyen. Das daraus gewonnene Fett, die Otoba, ist schon seit alten Zeiten bekannt und wurde von den Eingeborenen wahrscheinlich schon vor der Entdeckung von Amerika bereitet. Es wird jetzt vorzüglich als Medicament bei Hautkrankheiten der Pferde allgemein angewendet.

Die Otoba ist ein nicht ganz farbloses, butterartiges Fett, welches im frischen Zustande nach Muskatnufs riecht. Beim Schmelzen verbreitet es einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, der aber bei altem viel schwächer ist. Es schmilzt bei 38° C., während die gewöhnliche Muskatbutter, nach einem Versuche von mir, erst bei 51° schmilzt. Die bräunliche Farbe rührt offenbar von fremden Einmengungen her, die sich beim Schmelzen abscheiden und durch ein Tuch abgeseiht werden können.

Es war vorauszusehen, dafs dieses Fett im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie die gewöhnliche Muskatbutter haben werde. Auch habe ich daraus durch Alkohol ein mit dem gewöhnlichen Myristicin identisches festes Fett ausgezogen, dessen Schmelzpunkt 46° war. Die Hauptmenge des

*) Plantes équinoxiales, II, 78.

Fettes, welches mir zu Gebote stand, unterwarf ich zur näheren Untersuchung der Verseifung mit Natronlauge. Aus der von der Seife abgeschiedenen Flüssigkeit konnte ich Glycerin mit allen seinen Eigenschaften darstellen. Die Seife wurde in Alkohol gelöst und, nach der Methode von Heintz, partiell mit einer Lösung von essigsaurer Magnesia gefällt. Die erhaltenen Salzniederschläge wurden einzeln durch Salzsäure zersetzt, die fette Säure gut gewaschen, getrocknet und aus Alkohol krystallisirt. Die Säure des ersten Niederschlags schmolz bei 52°,5, die des zweiten und dritten Niederschlags bei 53°. Sie waren also im Wesentlichen identisch und bestanden aus Myristicinsäure, deren wahrer Schmelzpunkt nicht 49° ist, wie Playfair angegeben hatte, sondern 53°,8, wie jetzt Heintz bei seiner schönen Arbeit über den Walrath gefunden hat *). Zur vollständigen Feststellung der Identität mit Myristicinsäure habe ich von der aus der Otoba erhaltenen Säure eine Elementaranalyse gemacht.

0,4275 Grm. gaben 1,152 CO^2 und 0,475 HO.

	Gefunden	$C^{28}H^{28}O^4$
Kohlenstoff	73,10	73,68
Wasserstoff	12,34	12,28
Sauerstoff	14,16	14,04.

In der Flüssigkeit, aus welcher essigsaure Magnesia nichts mehr fällte, bewirkte essigsaures Blei einen Niederschlag, aus dem eine ölförmige Säure abgeschieden werden konnte.

Otobit. — Diesen Namen schlage ich für einen krystallisirbaren Stoff vor, der einen eigenthümlichen Bestandtheil von diesem Fett ausmacht. Man erhält ihn mit der Myristicinsäure bei der Abscheidung mit Magnesiasalz gefällt, und er bleibt, wegen seiner Schwerlöslichkeit, zurück, wenn man die Myristicinsäure in Alkohol löst. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol und besonders aus Aether konnte er leicht rein und krystallisirt erhalten werden.

*) Pogg. Annalen XCII, 7.

Das Otobit bildet farblose, stark glasglänzende, ansehnlich grofse Prismen. Es ist geruch- und geschmacklos und in Wasser ganz unlöslich. Es schmilzt erst bei 133° und erstarrt dann wieder krystallinisch. Darüber erhitzt, erstarrt es nachher amorph. Beim Erhitzen in einer Röhre kriecht es an der Wand hinauf, ohne sich wirklich zu verflüchtigen oder zu zersetzen, und bleibt amorph, glasähnlich. Auf einem Platinblech erhitzt verbreitet es aromatisch riechende Dämpfe und verbrennt mit rufsender Flamme ohne Rückstand. Auf den ersten Blick schien es mit dem Olivil grofse Aehnlichkeit zu haben; aber sowohl sein höherer Schmelzpunkt als seine Zusammensetzung zeigen, dafs es davon verschieden ist. Zwei Analysen, die ich davon machte, gaben folgende Resultate:

0,2804 Grm. gaben 0,7524 CO^2 und 0,1603 HO.
0,1793 „ „ 0,4801 „ „ 0,1027 „

	I.	II.	Entsprechend $C^{34}H^{18}O^5$
C	73,19	72,86	73,09
H	6,35	6,46	6,59
O	20,46	20,68	20,30.

Ob diese Formel die wahre Zusammensetzung dieses Körpers ausdrückt, wie er sich in anderer Beziehung verhält und was er eigentlich ist, konnte ich aus Mangel an Material nicht entscheiden, hoffe aber diese Untersuchung, die ich in dem Laboratorium zu Göttingen begonnen habe, nach der Rückkehr in meine Heimath wieder aufnehmen zu können.

Ueber Verbindungen der arsenigen Säure mit Jodkalium;

von *Ed. Harms.*

Vermischt man, nach Emmet, eine Lösung von arsenigsaurem Kali, die mit so viel Essigsäure versetzt ist, dafs Curcumapapier nicht mehr geröthet wird, mit einer Lösung

von Jodkalium, so bildet sich ein pulverförmiger Niederschlag, der nach ihm aus KI + 3 AsO^3 besteht *). Bei der nochmaligen Untersuchung dieser ungewöhnlich zusammengesetzten Verbindung, wozu ich von Prof. Wöhler aufgefordert wurde, zeigte sich, dafs auch Wasser einen wesentlichen Bestandtheil davon ausmacht und so fest gebunden ist, dafs es bei einer Temperatur von 150° noch nicht entweicht; die quantitative Bestimmung desselben wurde unterlassen, ebenso die des Jods und der arsenigen Säure. Was den Gehalt an Kalium betrifft, so wurden statt 8,46 pC. 8,21 pC. gefunden. — Das Salz reagirt schwach sauer und besitzt im Uebrigen die von Emmet angegebenen Eigenschaften.

Bei dieser Gelegenheit habe ich gefunden, dafs es noch zwei andere Salze der Art giebt, und dafs auch ohne vorhergegangene Neutralisation des arsenigsauren Kalis mittelst Essigsäure dasselbe in Jodkalium einen Niederschlag hervorbringt. Löst man diesen nun in wenigem siedendem Wasser, setzt das 3- bis 4fache Volumen heifsen Weingeistes hinzu und leitet Kohlensäure hindurch, bis sich die Wandung des Gefäfses und das Gasleitungsrohr mit einer Salzhaut zu überziehen anfangen, so scheidet sich eine syrupartige Flüssigkeit ab, die mit Säuren stark aufbraust und aufser dem Kohlensäuresalz noch erhebliche Mengen von Jod und arseniger Säure enthält. Durch Eindampfen der spirituösen Lösung erhält man eine fein krystallinische Verbindung, die nach der Formel KI + 3 (KOHO, AsO^3) zusammengesetzt ist.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
KI	26,06	25,98	26,32
AsO^3	46,91	46,87	47,01
KO	21,35	21,15	22,39
HO	5,43	4,67	4,28
	99,75	98,67	100,00.

*) Sillim. Americ. Journ. XVIII, 583.

In der Analyse I ist das Wasser durch mäfsiges Glühen mit salpetersaurem Bleioxyd, in der Analyse II durch Glühen der Verbindung für sich in einem gewogenen Kugelrohr bestimmt.

Beim Erhitzen in einer engen Röhre tritt zunächst Wasser auf, dann folgt metallisches Arsen. Joddämpfe und arsenige Säure erscheinen nur dann in bemerklicher Menge, wenn gleichzeitig Luft zutreten kann. Der Rückstand reagirt stark alkalisch und besteht aus Jodkalium und arsensaurem Kali.

Beim Trocknen über Schwefelsäure bleiben die 3 Aeq. Wasser zurück, und diese können selbst durch eine Temperatur von 330° nicht ausgetrieben werden.

In Wasser, sowie in Weingeist ist das Salz ziemlich leicht löslich. Die heifs gesättigte Lösung setzt beim Erkalten warzenförmige Massen der folgenden Verbindung ab, die selbst unter dem Mikroscop nichts Krystallinisches erkennen lassen.

Gegen die Salze der alkalischen Erden, Erden und Metalloxyde verhält sich diese Verbindung im Allgemeinen wie eine Mischung von Jodkalium und arsenigsaurem Kali. Ein entsprechendes Doppelsalz bildet sich hierbei nicht. — Concentrirte Schwefelsäure fällt einen rothen oder gelblich rothen Niederschlag von Arsenjodür, der durch Einwirkung des durch die concentrirte Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Jods auf die arsenige Säure entsteht. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht in dieser Weise. Sie, so wie alle anderen Säuren zersetzen die Verbindung indessen. Läfst man durch die heifse, gesättigte Lösung derselben einen Strom von Kohlensäure strömen, so scheidet sich ein weifses, pulverförmiges Salz ab, dessen Analyse zu der Formel $KI, KO, HO + 3\ AsO^3$ führte.

	Gefunden		Berechnet
KI	31,61	31,51	32,03
AsO^3	57,67	57,43	57,17
KO	8,43	—	9,07
HO	—	—	1,73
			100,00.

Diese Verbindung ist in Wasser schwerlöslich, reagirt alkalisch und entwickelt beim Erhitzen in einem engen Glasrohr aufser Wasserdampf und metallischem Arsen noch eine reichliche Menge von arseniger Säure. Joddämpfe zeigen sich nur dann, wenn Luft hinzutreten kann. — Das Wasser hält sie eben so fest, wie die vorhergehenden Verbindungen gebunden.

Ueber ein neues Vorkommen der spirigen Säure; von Dr. *Wilh. Wicke.*

Bei den Pappeln und Weiden ist das Salicin ein characteristischer Bestandtheil einer ganzen Familie, bei den krautartigen Spiräen desgleichen, da, wie die Untersuchungen Buchner's wahrscheinlich gemacht haben, auch hier die spirige Säure aus dem Salicin entsteht. Dahingegen habe ich dieselbe neuerdings in einer einzigsten Species einer ganz anderen Familie gefunden. Sie ist nämlich auch in der Crepis foetida, einer Synantheree, enthalten, und zwar in solcher Menge, dafs beim Zerquetschen der Wurzel oder des Stengels schon deutlich ihr Geruch wahrzunehmen ist. Das von der Pflanze erhaltene Destillat erscheint getrübt von ausgeschiedenen Oeltropfen, die alle Reactionen der spirigen Säure, die violette Färbung durch Eisenchlorid, die gelbe mit Kali und Ammoniak zeigen.

Ob auch in dieser Pflanze ursprünglich Salicin enthalten ist, müssen spätere Untersuchungen erst darthun. Diefsmal war leider die Pflanze schon abgeblüht, als ich sie einsammeln liefs.

Die Anzahl der eigenthümlichen chemischen Pflanzenstoffe scheint nicht so grofs zu seyn, als man geglaubt hat. Manche, welche früher für verschiedene Stoffe gehalten wurden, sind später als mit einander identisch erkannt worden, z. B. das

Saponin und Senegin (Bolley). Andere verhalten sich dem Salicin in der Art analog, dafs sie in ganz verschiedenen Familien auftreten. Es scheint diefs den chemischen Unterschied zwischen den natürlichen Familien aufzuheben. Oder es dienen diese Beobachtungen dazu, die botanisch weit von einander gerückten natürlichen Familien einander näher zu bringen und organisch mit einander zu verknüpfen. Sie helfen vielleicht dazu, das natürliche System späterhin als ein eng gegliedertes und gerundetes Ganze hinzustellen.

Ueber pyrophosphorsaures und phosphorsaures Aethyloxyd.

Ph. v. Clermont*) hat auf Veranlassung von Wurtz das pyrophosphorsaure und das phosphorsaure Aethyloxyd durch Einwirkung von Jodäthyl auf die entsprechenden Silbersalze dargestellt.

Reines trockenes Jodäthyl wirkt auf vollkommen getrocknetes pyrophosphorsaures Silberoxyd unter Erwärmung und Gelbwerden der Masse ein. Damit die Einwirkung vollständig sey und andere Zersetzungsproducte des Jodäthyls vermieden werden, erhitzt man das Jodäthyl mit überschüssigem pyrophosphorsaurem Silberoxyd in einen Kolben eingeschmolzen im Wasserbad. Dann behandelt man die Masse mit Aether, destillirt aus der vom Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit im Wasserbad den Aether ab, trocknet den zähflüssigen Rückstand mittelst Durchleiten von Luft bei etwa 130° und nachheriges Erhitzen auf 140° im leeren Raum. Das auf diese Art dargestellte *pyrophosphorsaure Aethyloxyd* (welches in Wurtz' Laboratorium schon vorher von Moschnin erhalten worden war) ist eine zähe Flüssigkeit von 1,172 spec. Gew. bei 17°, brennendem Geschmack, eigenthümlichem Geruch; es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, wird an feuchter Luft bald sauer (es absorbirte an der Luft innerhalb weniger Tage 14 pC. Wasser), löst etwas Jodsilber, wird durch Kali unter Bildung eines krystallisirbaren zerfliefslichen Salzes (wahr-

*) Compt. rend. XXXIX, 338.

scheinlich PO_5, 2 C_4H_5O, KO) zersetzt; es brennt erhitzt mit weifslicher Flamme und unter Verbreitung weifser Dämpfe. Die Resultate der Analyse entsprachen der Formel 2 C_4H_5O, PO_5.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	33,7	33,0
Wasserstoff	6,7	6,9
Phosphorsäure	49,3	49,1.

Seine Bildung erklärt sich nach der Gleichung:

$$2\,AgO,\ PO_5 + 2\,C_4H_5J = 2\,AgJ + 2\,C_4H_5O,\ PO_5.$$

Jodäthyl wirkt auf phosphorsaures Silberoxyd in der Kälte nur schwach ein, beim Erhitzen im Wasserbad vollständig. Die Masse wird mit Aether ausgezogen, die nach dem Abdestilliren des Aethers aus dem Auszug bleibende Flüssigkeit im Oelbad bis 160° erhitzt, wo sie noch nicht kocht, dann im leeren Raum bei 140° destillirt. (Das bei dieser Temperatur Zurückbleibende ist eine sehr zähe und saure, die Feuchtigkeit der Luft rasch absorbirende Flüssigkeit.) Das Ueberdestillirende ist *phosphorsaures Aethyloxyd*, eine farblose, der vorhergehenden Verbindung ähnlich riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, die sich mit Wasser unter Annahme saurer Reaction mischt, und erhitzt mit weifser Flamme und weifsen Dämpfen verbrennt. Die Zusammensetzung derselben ist 3 C_4H_5O, PO_5.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	39,1	39,5
Wasserstoff	8,4	8,2.

Sehr leicht erhält man nach Clermont auch das *kohlensaure Aethyloxyd* durch Einwirkung von Jodäthyl auf gleich viel kohlensaures Silberoxyd und Destilliren im Oelbad, wenn die Masse trocken und pulverig geworden ist; das nach der Rectification bei 126° siedende Destillat ergab die Eigenschaften und die Zusammensetzung C_4H_5O, CO_2 des kohlensauren Aethyloxyds:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	50,5	50,8
Wasserstoff	8,5	8,5.

Ausgegeben den 17. October 1854.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp.*

Neue Reihe. Band XVI.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter

1854.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band XCII.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C F. Winter.

1854.

Inhaltsanzeige des XCII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die specifischen Volume flüssiger Verbindungen; von Hermann Kopp 1

Ueber das Pancreassecret; von Prof. Dr. C. Schmidt in Dorpat . 33

Ueber die Constitution des menschlichen Magensaftes; von Demselben 42

Ueber Substituirung der Aldehydradicale im Ammoniak; von Jacob Natanson aus Warschau 48

Untersuchung einiger Verbindungen des Senföl-Schwefelwasserstoffs; von Heinrich Will 59

Ueber den Cumin-Alkohol; von Dr. C. Kraut 66

Ueber das wahre Theobromin; von Dr. F. Keller in Speyer . . 71

Ueber die Zusammensetzung der Grubengase von Bexbach; von Demselben 74

Ueber einige Verbindungen von Hydrargyräthyl und Hydrargyromethyl; von Adolph Strecker 75

Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Propionsäure und einige Salze derselben; von Demselben 80

Ueber die Oxydation des Ammoniaks im menschlichen Körper; von H. Bence Jones 90

Maßanalytische Bestimmung des Kupfers; von Carl Mohr in Coblenz 97

Ueber das Kino; von Hermann Eifsfeldt 101

Seite

Ueber das Phillyrin; von C. Bertagnini 109

Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol; von S. Cannizzaro 113

Galvanische Kette, in welche Eisenchlorid als Bestandtheil eingeht; von H. Buff 117

Vorläufige Notiz über zwei homologe Glucoside; von W. Mayer in München 125

Zweites Heft.

Beitrag zur Kenntnifs der Lichtflamme; von Dr. Woldemar Hilgard 129

Jahresbericht zur Ergänzung der im Jahr 1854 in den Annalen erschienenen Abhandlungen.

A. *Physik.*

Thermochemische Untersuchungen 178

Electrothermochemische Untersuchungen 189

Wärmeentwickelung durch Gasabsorption 194

Spannkraft und Dichte von Dämpfen 196

Aenderung der Brechbarkeit des Lichtes 213

Photographie 221

B. *Chemie.*

a. Unorganische Chemie.

Ueber das Krystallwasser in einigen Doppelsalzen 233

Ueber den Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen . . 234

Ueber den Schmelzpunkt und die Umwandlungen des Schwefels . 236

Ueber rothen und schwarzen Schwefel 238

Ueber die Zersetzung der Schwefelsäure durch Phosphorsuperchlorid 242

Ueber die Verbindungen von Kohlensäure und Ammoniak 243

Ueber die Fluorverbindungen 246

Seite

Ueber die Darstellung von metallischem Chrom auf galvanischem Wege 248
Ueber das Aluminium 252
Ueber Beryllium und Beryllerdeverbindungen 261
Ueber Verbindungen von Molybdänsäure 266

Drittes Heft.

Ueber Wismuthverbindungen 273

b. Organische Chemie.

Siedepunkte, specifische Gewichte und Brechungsexponenten mehrerer organischer Flüssigkeiten 277
Ueber Schwefelcyanverbindungen des Platins 280
Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure 290
Ueber den Wallrath 291
Ueber den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des reinen Stearins 300
Ueber die Verbindungen des Glycerins mit den Säuren 301
Ueber Nitroglycerin 305
Ueber die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin 306
Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Glycerin . . 311
Ueber Salicylverbindungen 312
Ueber einige neue Phenylverbindungen 316
Ueber die Constitution des Steinkohlentheer-Kreosots 319
Ueber Jodpyromekonsäure 321
Ueber neue Abkömmlinge der Pikrinsäure 326
Ueber Anisaminsäure 327
Untersuchungen über die Harmala-Alkaloïde 330
Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Chloramyl auf Pflanzenbasen 336
Ueber einige neue Abkömmlinge des Chloroforms 346
Ueber phosphorigsaures Aethyloxyd 348
Aetherbildung durch Jodquecksilber 350

Seite

Ueber die Zersetzung des Bromäthyls durch Kali und Alkohol . . 351

Ueber chlorhaltige Abkömmlinge des Schwefelmethyls und Schwefeläthyls 353

Ueber neue organische Radicale, welche Arsen enthalten 361

Ueber einige neue Verbindungen der Arsenäthyle 365

Ueber Wismuthäthyl und Quecksilberäthyl 371

Ueber Jodamyl und dessen Einwirkung auf Zinnnatrium 383

Ueber Caprylalkohol 395

Ueber das Caprylamin 399

Ueber die Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf Nitronaphtalin und Nitrobenzol 401

Ueber die copulirten Harnstoffe 403

Ueber einige von dem Kreatin sich ableitende Verbindungen . . . 407

c. Analytische Beiträge.

Ueber eine allgemein anwendbare mafsanalytische Bestimmungsmethode 411

Ueber die Reduction des Wismuths, des Bleis und des Zinns aus den Verbindungen dieser Metalle durch Cyankalium 415

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCII. Bandes erstes Heft.

Ueber die specifischen Volume flüssiger Verbindungen;

von *Hermann Kopp.*

Ich habe vor zwölf Jahren Untersuchungen begonnen über die Regelmäfsigkeiten, welche sich in den specifischen Volumen flüssiger Verbindungen, namentlich organischer, zeigen. Unter specifischen Volumen verstehe ich die relativen Räume, welche äquivalente Gewichtsmengen der verschiedenen Substanzen erfüllen. Diese relativen Räume sind gegeben durch die Quotienten aus den specifischen Gewichten in die Aequivalentgewichte. Man kann diese Räume, die specifischen Volume, auf bestimmte Volumeinheiten bezogen denken, wenn man die Aequivalentgewichte *) als auf bestimmte Gewichtseinheiten bezogen annimmt. Denkt man z. B. die Aequivalentgewichte Gramme bedeutend, so bedeuten die specifischen Volume Cubikcentimeter. Bei 0° z. B. erfüllen :

*) $H = 1$; $O = 8$; $C = 6$.

von Wasser	(Sp. G. = 1,0000) 9 Grm. (entspr.	HO)	$\frac{9}{1,0000}$	= 9,0CC.
„ Weingeist	(„ „ „ 0,8095) 46 „ („	$C_4H_6O_2$)	$\frac{46}{0,8095}$	=56,8 „
„ Aldehyd	(„ „ „ 0,8009) 44 „ („	$C_4H_4O_2$)	$\frac{44}{0,8009}$	=54,9 „
„ essigs. Aethyl	(„ „ „ 0,9105) 88 „ („	$C_8H_8O_4$)	$\frac{88}{0,9105}$	=96,6 „

Ich fand *), dafs flüssige Verbindungen von derselben Zusammensetzungsdifferenz häufig eine annähernd gleiche Differenz der specifischen Volume zeigen; die Vergleichung der specifischen Volume organischer Säuren, ihrer Aethyl- und Methylverbindungen ergab dafür zahlreiche Belege, und auch bei der Betrachtung von Verbindungen, wo in den einen Chlor an der Stelle von Wasserstoff in den anderen enthalten ist, schien sich eine solche Regelmäfsigkeit zu zeigen. Die Untersuchung dieser Verhältnisse war dadurch erschwert, dafs damals die specifischen Gewichte selbst der auf ihre physikalischen Eigenschaften genauer untersuchten Flüssigkeiten, mit sehr wenigen Ausnahmen, nur für die gewöhnliche mittlere Temperatur bekannt waren; im Anfang dieser Untersuchungen **) wurde es aber bereits klar, dafs eine Vergleichung der specifischen Volume von Flüssigkeiten — einer Eigenschaft, deren numerischer Werth ein mit der Temperatur veränderlicher ist — streng genommen nur vorgenommen werden kann für solche Temperaturen, bei welchen die Wärme auf die Flüssigkeiten denselben Einfluſs ausübt. Als solche Temperaturen betrachtete ich diejenigen, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe dieselbe ist; also die Siedepunkte und approximativ Temperaturen, welche gleich weit von den Siedepunkten abstehen. Ich zeigte namentlich ***), dafs bei

*) Diese Annalen XLI, 79. 169.

**) Ebendaselbst XLI, 184.

***) Pogg. Ann. LVI, 371; diese Annalen XLVI, 213.

der Vergleichung der specifischen Volume für solche correspondirende Temperaturen sich Regelmäfsigkeiten ergeben, welche unerkannt bleiben, so lange man die specifischen Volume nur für eine und dieselbe Temperatur vergleicht. Bezieht man die Aequivalentgewichte des Weingeists, des Aethers und des Wassers auf die Formeln $C_4H_6O_2$, C_4H_5O und HO, so ist die Formel des Weingeists die Summe der Formeln des Aethers und des Wassers; dasselbe gilt natürlich für die Aequivalentgewichte; dasselbe gilt aber auch für die specifischen Volume, jedoch nur bei den Siedepunkten (oder überhaupt bei Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe), in der Art nämlich, dafs das specifische Volum des Weingeists bei dem Siedepunkt desselben gleich ist dem specifischen Volum des Aethers bei dem Siedepunkt desselben + dem des Wassers bei dem Siedepunkt des letzteren.

Diese Wahrnehmung unterstützte die Ansicht, dem specifischen Volum eines Elements komme in verschiedenen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben ein constanter Werth zu. Unter dieser Annahme machte ich einen Versuch *), zu bestimmen, wie grofs die specifischen Volume einiger Elemente, namentlich des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, in flüssigen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben seyen. Ich fand, dafs bei dem Uebergang von Weingeist $C_4H_6O_2$ in Essigsäure $C_4H_4O_4$, bei dem Eintreten von 2 At. Sauerstoff an die Stelle von 2 At. Wasserstoff, das specifische Volum für correspondirende Temperaturen nahezu unverändert bleibt (nämlich dafs das specifische Volum der Essigsäure 104° unter ihrem Siedepunkt fast genau eben so grofs ist, als das des Alkohols 104° unter seinem Siedepunkt), und nahm an, dieses habe stets statt, oder das specifische Volum von O sey allgemein bei correspondirenden Temperaturen dem von H gleich. Es

*) Diese Annalen L, 71.

fehlte damals an Anhaltspunkten, diese von mir selbst als gewagt und nicht hinlänglich gerechtfertigt bezeichnete Annahme durch die Vergleichung der specifischen Volume anderer Substanzen zu prüfen. — Die genannten Annahmen erlaubten, Zahlen für die specifischen Volume aufzustellen, welche namentlich dem Kohlenstoff, dem Wasserstoff und dem Sauerstoff in flüssigen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben beizulegen seyen; die weitere Annahme, man könne die Aenderung der specifischen Volume dieser Elemente bei Abkühlung um gleich viel Grade unter den Siedepunkt als gleich betrachten — eine willkürliche Annahme, die nur das für sich hatte, dafs sie die einfachste war und die Bestimmung möglichst wenig unbekannter Gröfsen, nur Einer, involvirte —, erlaubte mir einen Ausdruck aufzustellen, nach welchem sich das specifische Volum und somit auch das specifische Gewicht einer jeden Verbindung $C_xH_yO_z$ für jede Temperatur berechnen liefs. Dieser Ausdruck, hinsichtlich dessen ich seiner Zeit Alles angeführt habe, was das Unsichere und Willkürliche in der Aufstellung desselben betrifft, gab das specifische Gewicht einer sehr grofsen Anzahl Substanzen mit einer fast stets sehr genügenden Annäherung an die beobachteten Werthe, und ich hatte Grund *), an der Annahme festzuhalten, das specifische Volum eines und desselben Elements sey in verschiedenen flüssigen Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen stets gleich grofs, und zu hoffen, dafs mit der Berichtigung der Zahlenwerthe für die specifischen Volume, welche den Elementen bei der Siedehitze der Verbindungen beizulegen seyen, und der Zahlenwerthe für die Contraction, die das specifische Volum jedes einzelnen Elements für die Abkühlung um eine bestimmte Anzahl Grade unter den Siedepunkt erleidet, die Differenzen zwischen den berechneten specifischen Gewichten und den

*) Diese Annalen LV, 199.

durch genauere Beobachtung gegebenen immer kleiner werden würden. Ein möglichstes Festhalten an jener Annahme schien mir schon deshalb unbedingt geboten, weil mit der entgegengesetzten, von vornherein das specifische Volum, mit welchem ein Element in Verbindungen eingeht, für veränderlich zu halten, eigentlich jede Aussicht auf die Erkenntnifs von Regelmäfsigkeiten abgeschnitten wird. Zu der letzteren Annahme pafst jedes beobachtete specifische Volum; wo sich Regelmäfsigkeiten zeigen, sind sie mehr zufällige, und wo sie fehlen, kann es für Anhänger der letzteren Annahme nicht auffallen; mit dieser Annahme steht jedes durch Beobachtung gefundene specifische Volum, richtig oder unrichtig, in vollkommenem Einklang, und nach ihr ist eine Prüfung der Beobachtungen, ob sie durch das Ergebnifs gewisser Regelmäfsigkeiten eine innere Uebereinstimmung zeigen, ganz unzulässig. Es sind Theorieen entwickelt worden, welche von der letzteren Annahme ausgingen, und es hat sich da zur Genüge gezeigt, wie willkürliche und unhaltbare Resultate dabei herauskommen, wenn man von vornherein annimmt, demselben Element könne in verschiedenen Verbindungen ein wesentlich verschiedenes specifisches Volum zukommen.

Die Resultate, zu welchen meine früheren Untersuchungen mich führten, lassen sich der Hauptsache nach in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Gleicher Zusammensetzungsdifferenz entspreche gleiche Differenz der specifischen Volume.

2) Aequivalente Mengen Sauerstoff und Wasserstoff nehmen in flüssigen Verbindungen nahezu gleich grofsen Raum ein.

3) Das specifische Volum einer Verbindung sey ausgedrückt durch die Summe der specifischen Volume der Bestandtheile, mit welchen diese darin enthalten seyen. Demselben Element stehe wesentlich stets dasselbe specifische Volum zu.

Isomere Verbindungen von gleichem Aequivalentgewicht haben dasselbe specifische Volum; polymere Verbindungen haben specifische Volume, welche unter sich in demselben Verhältnisse stehen wie die Aequivalentgewichte der Verbindungen. Verschiedenheit der chemischen Constitution; der rationellen Formeln, bei isomeren Verbindungen bedinge keine Verschiedenheit der specifischen Volume.

4) Vergleichungen der specifischen Volume von Flüssigkeiten seyen eigentlich nur zulässig für solche Temperaturen, bei welchen die Dämpfe der Flüssigkeiten gleiche Spannkraft haben.

Seit jener Zeit, wo ich zu diesen Resultaten gelangte, sind Untersuchungen ausgeführt worden, die ein reicheres Material zur schärferen Prüfung dieser Ergebnisse liefern, als früher zu Gebote stand. J. Pierre hat in den Jahren 1845 bis 1851 Untersuchungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten publicirt *), für welche er auch das specifische Gewicht und den Siedepunkt beobachtete, so dafs sich für die Siedepunkte selbst die specifischen Volume ableiten lassen. Ich habe namentlich 1846 und 1847 Untersuchungen über das specifische Gewicht, den Siedepunkt und die Ausdehnung von Flüssigkeiten angestellt **), zum Zweck, die specifischen Volume derselben für die Siedepunkte genauer kennen zu lernen. Eine Prüfung jener früher von mir erhaltenen Resultate war damit ermöglicht, und ich habe wiederholt und lange diesen Gegenstand bearbeitet.

Eine grofse Schwierigkeit für eine umfassende Erörterung der Regelmäfsigkeiten, welche in den specifischen Volumen von Flüssigkeiten stattfinden, liegt darin, dafs die Zahl genauer

*) Ann. chim. phys. [3] XV, 325; XIX, 193; XXXI, 118; XXXIII, 199; diese Annalen LVI, 139; LXIV, 159; LXXX, 125.

**) Pogg. Ann. LXXII, 1 u. 223; diese Annalen LXIV, 212.

Bestimmungen dieser Eigenschaft immer noch eine verhältnifsmäfsig kleine ist, und dafs andererseits selbst die vorliegenden Bestimmungen keineswegs als so zuverlässig zu betrachten sind, wie diefs für die Bestimmung vieler anderer Eigenschaften der Fall ist. Da die Spannkraft der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen nur für wenige Flüssigkeiten untersucht ist, sieht man sich darauf hingewiesen, die specifischen Volume für die Siedepunkte aufzusuchen und zu vergleichen. Für eine Flüssigkeit von bekanntem Aequivalentgewicht sind zu diesem Zweck zu bestimmen der Siedepunkt, das specifische Gewicht bei einer niedrigeren Temperatur, und die Ausdehnung, und die genaue Bestimmung der Ausdehnung ist so mühsam und zeitraubend, dafs die Zahl der in dieser Beziehung genauer bekannten Substanzen stets eine relativ beschränkte bleiben wird. Da aber das specifische Volum für den Siedepunkt eine von der Ermittlung so vieler Eigenschaften — aufser dem Aequivalentgewicht nämlich des specifischen Gewichts, des Siedepunkts und der Ausdehnung — abhängige Zahl ist, erklärt es sich auch leicht, dafs diese Zahl nur schwierig mit einiger Schärfe festzustellen ist; eine Beimischung, die bei der Analyse nicht bemerkbar ist, kann, wenn nicht das specifische Gewicht, doch den Siedepunkt und noch mehr die Ausdehnung von der Wahrheit sehr abweichend sich ergeben lassen, und jeder Fehler, der in der Bestimmung Einer der genannten Eigenschaften begangen wird, wirft seinen Einfluſs auf das Endresultat, das specifische Volum. Um eine Vorstellung von dem Einfluſs solcher Fehler zu haben, die oft nur sehr schwer zu erkennen und zu vermeiden sind, genügt die Betrachtung der S. 9 stehenden Tabelle, welche die aus Pierre's Versuchen und die aus den meinigen abgeleiteten specifischen Volume mehrerer Flüssigkeiten für die Siedepunkte derselben enthält; es zeigen sich hier mitunter Differenzen von solcher Gröfse, dafs man die

Bestimmungen der specifischen Volume für die Siedepunkte im Allgemeinen nur bei wenigen Körpern als auf 1 Hundertheil der ganzen Gröfse genau erreicht betrachten kann. — Und auch wo Uebereinstimmung ist, kann noch ein Fehler vorhanden seyn. Ich erinnere an den Holzgeist, dessen specifisches Volum nach Pierre's und nach meinen Versuchen für den Siedepunkt 66° etwa berechnet wurde. Ein von mir vielfach bestätigt gefundenes Gesetz, dafs um C_2H_2 in der Zusammensetzung differirende analoge Substanzen eine etwa 19° betragende Siedepunktsdifferenz zeigen, liefs mich lange vermuthen, der Siedepunkt des Holzgeists müsse um etwa 19° niedriger als der des Weingeists (78°,4) liegen, bei 59 bis 60°, aber während nur Kane den Siedepunkt 60° dafür beobachtet hatte, ergab sich mir bei wiederholten Darstellungen von Holzgeist nach Kane's Reinigungsmethode der Siedepunkt 65 bis 66°, nahezu derselbe, den auch Dumas und Péligot, dann auch Pierre fanden. Jetzt hat Delffs *) wieder sowohl nach Wöhler's neuerer, als nach Kane's älterer Reinigungsmethode Holzgeist erhalten, welcher bei 60 bis 61° siedet. Solche Unsicherheiten bei der Ermittlung eines wesentlichen Elements für die Bestimmung des specifischen Volums bei dem Siedepunkt zeigen sich bei einem Körper, welcher gewöhnlich zu den am genausten bekannten gezählt wird und jedenfalls einer der am häufigsten untersuchten ist. Wie wenig zahlreich sind verhältnifsmäfsig genauere Beobachtungen, z. B. über die Siedepunkte, für die meisten unten genannten Substanzen.

Für Körper, welche keine anderen Elemente als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, erhielten Pierre und ich folgende Resultate. (Bei den Siedepunktsbestimmungen von Pierre tauchte das Thermometer in die Flüssigkeit,

*) N. Jahrb. f. pr. Pharm. I, 1.

und die Angaben gelten für Barometerstände, welche innerhalb der gewöhnlichen Barometerschwankungen verschieden waren. Bei meinen Siedepunktsbestimmungen befand sich das Thermometer im Dampf der siedenden Flüssigkeit, und die Angaben sind auf 760^{mm} Barometerstand reducirt. Der Einfluss einer Verschiedenheit im Barometerstand ist für diese Vergleichung nicht von Belang.)

Substans.	Formel.	Aeq. Gew.	Sp. Gew. bei 0°. Pierre	Sp. Gew. bei 0°. Kopp	Siedepunkt. Pierre	Siedepunkt. Kopp	Sp. Vol. bei 0°. Pierre	Sp. Vol. bei 0°. Kopp	Sp. Vol. beim Siedepunkt. Pierre	Sp. Vol. beim Siedepunkt. Kopp
Wasser	HO	9	1,0000	1,0000	100°	100°	9,00	9,00	9,39	9,39
	H_2O_2	18					18,00	18,00	18,79	18,77
Holzgeist	$C_2H_4O_2$	32	0,8207	0,8180	66,3	65,5	39,02	39,12	42,41	42,34
Weingeist	$C_4H_6O_2$	46	0,8151	0,8095	78,3	78,4	56,43	56,83	61,72	62,22
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	88	0,8271	0,8253	131,8	131,1	106,39	106,63	122,73	123,28
Aether	C_4H_5O	37	0,7358	0,7366	35,5	34,9	50,28	50,23	53,22	53,10
	$C_8H_{10}O_2$	74					100,57	100,47	106,44	106,20
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	44	0,8055	0,8009	22	20,8	54,62	54,94	56,52	56,87
Aceton	$C_6H_6O_2$	58	—	0,8144	—	56,3	—	71,22	—	77,36
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	46	—	1,2227	—	105,3	—	37,62	—	41,83
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	—	1,0800	—	117,3	—	55,55	—	63,45
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	88	0,9817	0,9886	163,0	157,0	89,64	89,01	107,95	106,74
Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	60	—	0,9984	—	33,4	—	60,10	—	63,14
Ameisens. Aethyl	$C_6H_8O_4$	74	0,9357	0,9447	52,9	54,9	79,09	78,33	85,34	84,74
Essig. Methyl	$C_6H_6O_4$	74	0,9668	0,9562	59,5	56,3	76,57	77,39	92,90	83,87
Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	88	0,9069	0,9105	74,1	74,3	97,03	96,65	107,74	107,44
Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	102	1,0293	0,9210	102,1	95,9	99,00	110,75	113,66	126,26
Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116	0,9019	0,9041	119,0	114,8	128,62	129,30	150,66	149,73
Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116	—	0,9015	—	116,2	—	128,66	—	149,58
Benzol	$C_{12}H_6$	78	—	0,8991	—	80,4	—	86,75	—	96,04
Terpeben	$C_{40}H_{32}$	272	0,8718	—	171,0	—	312,00	—	368,49	—

Es zeigen sich hier einzelne sehr erhebliche Verschiedenheiten in den Bestimmungen des specifischen Volums bei dem Siedepunkt einer Flüssigkeit. Davon, ob den Resultaten von Pierre oder den meinigen gröfseres Zutrauen zu schenken ist, hängt es sogar ab, ob man überhaupt an Regelmäfsigkeiten in den specifischen Volumen der Flüssigkeiten glauben soll oder nicht. Pierre's Resultate zur Prüfung benutzend, ob der von mir aufgestellte Satz richtig sey, dafs bei der Vergleichung analoger flüssiger Verbindungen derselben Zusammensetzungsdifferenz wesentlich dieselbe Differenz der specifischen Volume entspreche, hat W. A. Miller*) geradezu ausgesprochen, dafs dieser Satz mit den Thatsachen in Widerspruch stehe. Wie verschieden in der That die derselben Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Differenz der specifischen Volume nach Pierre's Resultaten ausfällt, zeigt die folgende Zusammenstellung; dafs aber aus meinen Untersuchungen über dieselben Substanzen und über einige andere, der Zusammenstellung noch hinzugefügte, sich ganz andere Werthe für diese Differenz der specifischen Volume ergeben, und zwar Werthe die sich der Gleichheit sehr nähern, ist gleichfalls aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Differenz der specifischen Volume folgt aus der Vergleichung der für die Siedepunkte gefundenen specifischen Volume

	nach Pierre	nach Kopp
von Holzgeist und Weingeist	19,3	19,9
» Holzgeist » Amylalkohol	20,1	20,2
» Weingeist » Amylalkohol	20,3	20,4

*) London Chem. Soc. Qu. J. I, 363.

		nach Pierre	nach Kopp
von	ameisens. Aethyl und ameisens. Methyl	—	21,6
»	ameisens. Aethyl » essigs. Aethyl	22,4	22,7
»	ameisens. Aethyl » butters. Methyl	14,2	20,8
»	ameisens. Aethyl » butters. Aethyl	21,8	21,7
»	ameisens. Aethyl » valerians. Methyl	—	21,6
»	essigs. Methyl » ameisens. Methyl	—	20,7
»	essigs. Methyl » essigs. Aethyl	14,8	23,6
»	essigs. Methyl » butters. Methyl	10,4	21,2
»	essigs. Methyl » butters. Aethyl	19,3	22,0
»	essigs. Methyl » valerians. Methyl	—	21,9
»	essigs. Aethyl » ameisens. Methyl	—	22,2
»	essigs. Aethyl » butters. Methyl	5,9	18,8
»	essigs. Aethyl » butters. Aethyl	21,5	21,1
»	essigs. Aethyl » valerians. Methyl	—	21,1
»	butters. Methyl » ameisens. Methyl	—	21,0
»	butters. Methyl » butters. Aethyl	37,0	23,5
»	butters. Methyl » valerians. Methyl	—	23,3
»	butters. Aethyl » ameisens. Methyl	—	21,6
»	valerians. Methyl » ameisens. Methyl	—	21,6
von	Ameisensäure und Essigsäure	—	21,6
»	Ameisensäure » Buttersäure	—	21,6
»	Essigsäure » Buttersäure	—	21,6.

Die vorstehenden Zahlen, wenigstens die aus meinen Bestimmungen folgenden, bestätigen für die aufgezählten Alkohole, Aetherarten und Säuren, *dafs bei ihnen gleicher Zusammensetzungsdifferenz eine gleiche Differenz der specifischen Volume allerdings entspricht*, der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 die Differenz der specifischen Volume = 22 ungefähr. Denn die Abweichungen zwischen den Zahlen, welche hiernach gleich seyn sollten, stellen sich als unerheblich heraus, namentlich wenn man das oben (S. 7) über die Unsicherheit der Bestimmungen der specifischen Volume Gesagte berücksichtigt, und dafs bei diesen Vergleichungen sich oft alle Fehler, die den Bestimmungen der specifischen Volume noch anhaften, auf diese kleinen Differenzzahlen werfen. Was Pierre's Bestimmungen angeht, deren Resultate an der Wahrheit des genannten Gesetzes zweifeln liefsen, so kommt

es mir nicht zu, zwischen ihrem Werth und dem meiner Resultate zu entscheiden. Doch darf ich erinnern, dafs Irrthümer in den Bestimmungen wohl wahrscheinlicher eine Regelmäfsigkeit, wie sie hier doch wenigstens angezeigt ist, verdecken, als dafs sie so vorhanden seyen, um eine nicht existirende Regelmäfsigkeit sich nur scheinbar ergeben zu lassen. Ich kann nicht glauben, dafs die Uebereinstimmung in den Zahlen, welche meine Bestimmungen als die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Differenz der specifischen Volume ergeben, auf zufälligen Fehlern in diesen Bestimmungen beruhe; ich darf eher annehmen, dafs die Bestimmungen Pierre's, welche dieser Uebereinstimmung widersprechen, fehlerhaft seyen, und dafs der Mangel vollkommener Uebereinstimmung in den nach meinen Versuchen sich ergebenden Zahlen eben auch darauf beruht, dafs diesen Versuchsresultaten gleichfalls noch Fehler, aber kleinere, anhaften. Ich darf noch hinzufügen, dafs in mehreren Fällen, wo zwischen den Resultaten Pierre's und den meinigen erhebliche Differenzen bezüglich des Siedepunkts oder des specifischen Gewichts vorhanden sind, die neueren Versuche von Delffs, welcher für eine Anzahl Flüssigkeiten gerade diese Eigenschaften möglichst genau zu ermitteln suchte, für meine Resultate und gegen die von Pierre sprechen. — Ich werde für die folgenden Betrachtungen die von mir gefundenen specifischen Volume zu Grund legen.

Diese Bestimmungen gestatten, noch mehrere andere Beziehungen als richtig nachzuweisen. Bei dem Uebergang verschiedener Säuren in die entsprechenden Methylverbindungen findet dieselbe Veränderung des specifischen Volums statt (diese Eigenschaft stets für die Siedepunkte genommen); ebenso bei dem Uebergang in die entsprechenden Aethylverbindungen. Die hierbei durch den Zuwachs von C_2H_2 hervorgebrachte Vergröfserung des specifischen Volums ergiebt

sich wiederum gerade so grofs (etwa = 22), wie vorher gefunden, nämlich aus der Vergleichung der specifischen Volume

von	Ameisensäure	und ameisens. Methyl	21,3
»	Essigsäure	» essigs. Methyl	20,4
»	Buttersäure	» butters. Methyl	19,5
»	Ameisensäure	» ameisens. Aethyl	21,5
»	Essigsäure	» essigs. Aethyl	22,0
»	Buttersäure	» butters. Aethyl	21,5.

Es geht hieraus schon hervor, dafs die früher gemachte Annahme; *Flüssigkeiten von gleicher empirischer Formel aber ungleicher rationeller Constitution haben bei ihren Siedepunkten gleiche specifische Volume*, sich hier bestätigt. Mit dem Beweis hierfür gebe ich zugleich, um Wiederholungen derselben Zusammenstellungen zu vermeiden, die Anhaltspunkte für die Bestätigung der früher von mir ausgesprochenen Ansicht, *äquivalente Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff können sich in flüssigen Verbindungen ohne erhebliche Volumänderung vertreten.* Ich fand (für die Siedepunkte) die specifischen Volume von

Holzgeist	$C_2H_4O_2$	42,3	Weingeist	$C_4H_6O_2$	62,2
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	41,8	Methyläther	$C_6H_6O_2$	?
			Essigsäure	$C_4H_4O_4$	63,5
			Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	63,1
			Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	?
Propylalkohol	$C_6H_8O_2$	?	Aether	$C_8H_{10}O_2$	106,2
Aethylmethyläther	$C_6H_8O_2$	?	Methylpropyläther	$C_8H_{10}O_2$	?
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	?	Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,7
Ameisens. Aethyl	$C_6H_6O_4$	84,7	Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	107,4
Essigs. Methyl	$C_6H_6O_4$	83,9	Propions. Methyl	$C_8H_8O_4$	?
			Wasserfr. Essigsäure	$C_8H_6O_6$	109,9
			Caproylalkohol	$C_{12}H_{14}O_2$	?
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	123,3	Propyläther	$C_{12}H_{14}O_2$	?
Methylbutyläther	$C_{10}H_{12}O_2$	?	Methylamyläther	$C_{12}H_{14}O_2$	?
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	?	Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$	?
Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	126,3	Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,7
Propions. Aethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	?	Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,6
			Ameisens. Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	?
			Wasserfr. Propionsäure	$C_{12}H_{10}O_6$	?

Für die in einer jeden Gruppe zusammengestellten Flüssigkeiten sind die Unterschiede zwischen den beobachteten specifischen Volumen nur sehr kleine, und Gleichheit der specifischen Volume ist mit gröfster Wahrscheinlichkeit anzunehmen *).

Ich habe hier den Flüssigkeiten, deren specifische Volume bei den Siedepunkten ich oben als durch Beobachtungen gefundene zusammengestellt habe, noch einige zugefügt, welche mit den beistehenden voraussichtlich gleiches specifisches Volum theilen (die Zahl solcher Substanzen liefse sich noch vermehren durch Zufügen aller metamerer Aether u. s. w.). Das angegebene specifische Volum der wasserfreien Essigsäure bestimmte ich bei Untersuchungen, die ich noch nicht veröffentlicht habe; das untersuchte Präparat begann schon einige Grade unter dem erst später constant werdenden Siedepunkt 137°,9 zu sieden, und dieser Gehalt an einer flüchtigeren und wohl auch stärker ausdehnbaren Beimischung kann die Ausdehnung und damit das specifische Volum für den Siedepunkt etwas zu grofs ergeben haben.

Für mehrere unter den andern noch angeführten Flüssigkeiten, deren specifisches Gewicht beobachtet wurde, läfst sich ein Beweis der Zulässigkeit der obigen Zusammenstellungen wenigstens annähernd führen, indem man gleich weit von den Siedepunkten abstehende Temperaturen als correspondirende betrachtet, welche Annahme allerdings nur so weit der Wahrheit entspricht, als das s. g. Dalton'sche Gesetz, dafs alle Flüssigkeiten bei gleich viel Graden unter

*) Es ist wohl zu beachten, dafs gleiche Unsicherheit in den Bestimmungen der specifischen Volume sich in um so gröfseren Zahlen ausspricht, je gröfser die specifischen Volume selbst sind. Gleich grofse Verschiedenheit, etwa 2 Hunderttheile betragend, zeigen z. B. die Zahlen 21,2 und 21,6, 53 und 54, 107 und 109.

ihren Siedepunkten gleiche Spannkraft der Dämpfe haben; sie ist keineswegs richtig.

Dafs eine Vergleichung der specifischen Volume streng genommen nur bei Temperaturen von gleicher Dampfelasticität zulässig ist, z. B. bei den Siedepunkten, ergiebt sich schon daraus, dafs alle Regelmäfsigkeiten, die nach dem Vorhergehenden doch wenigstens wahrscheinlich sind, zurücktreten oder verschwinden, wenn man für andere Temperaturen, z. B. für absolut gleiche, die Vergleichung versucht. Betrachtet man z. B. die specifischen Volume

		bei 0°	bei dem Siedepunkt
von Alkohol	$C_4H_6O_2$	56,8	62,2 (bei 78°,4)
„ ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	60,1	63,1 („ 33 ,4)
„ Essigsäure	$C_4H_4O_4$	55,5	63,5 („ 117 ,3)
von Aether	$C_8H_{10}O_2$	100,5	106,2 (bei 34°,9)
„ Buttersäure	$C_8H_8O_4$	89,0	106,7 („ 157 ,0)
„ essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	96,7	107,4 („ 74 ,3)
„ wasserfr. Essigsäure	$C_8H_6O_6$	93,0	109,9 („ 137 ,9)

so ersieht man, wie sich von jenen Regelmäfsigkeiten bei der gleichen Temperatur 0° fast Nichts zeigt, während bei den ungleichen Siedepunkten, wo die Wärme gleiche Wirkung auf die verschiedenen Flüssigkeiten ausübt, die einfachsten Beziehungen hervortreten. Vergleicht man die specifischen Volume für Temperaturen, welche gleich weit von den Siedepunkten abstehen, so treten die Regelmäfsigkeiten auch noch deutlich hervor. (Die specifischen Volume der auf ihre Ausdehnung untersuchten Substanzen sind hier nach den von mir dafür gefundenen Ausdehnungsformeln für Temperaturen berechnet, die eben so weit von den Siedepunkten abstehen, als die Beobachtungstemperatur des specifischen Gewichts und damit des specifischen Volums einer anderen Flüssigkeit von dem Siedepunkt der letzteren absteht.)

Es sind die specifischen Volume von

Buttersäure	$C_8H_8O_4$	94,6 bei	+ 57°,0 (100°	unter d. Siedep. 157°,0)
Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	93,6 „	− 25 ,7 („	„ „ „ „ 74 ,3)
Wasserfr. Essigs.	$C_8H_6O_6$	96,9 „	+ 37 ,9 („	„ „ „ „ 137 ,9)

Für den Aether wäre das specifische Volum bei 34,9 — 100 = — 65°,1 zu berechnen, bis zu welcher niedrigen Temperatur aus dem, was über die Ausdehnung des Aethers bekannt ist, nicht geschlossen werden kann.

Aether	$C_8H_{10}O_2$	100,5	bei 0°	(34°,9	unter d. Siedep.	34°,9)
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	102,0	„ +122,1	(„	„ „ „	157,0)
Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	101,9	„ + 39,4	(„	„ „ „	74,3)
Wasserfr. Essigs.	$C_8H_6O_6$	104,9	„ +103,0	(„	„ „ „	137,9)
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	104,0	bei — 27°,4	(158°,5	unter d. Siedep.	131°,1)
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	108,9	„ + 16,5	(„	„ „ „	175)

Das specifische Volum der Valeriansäure ist nach Dumas' Beobachtung des specifischen Gewichts, 0,937 bei 16°,5, berechnet. Das specifische Volum des buttersauren Methyls $C_{10}H_{10}O_4$ kann für eine so niedrige Temperatur, wie 95,9 — 158,5 = — 62°,6, aus dem, was über die Ausdehnung desselben bekannt ist, nicht wohl berechnet werden.

Caproylalkohol	$C_{12}H_{14}O_2$	122,5	bei 0°	(154°	unter d. Siedep.	154°)
Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	122,6	„ — 39,2	(„	„ „ „	114,8)
Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	123,5	„ — 37,8	(„	„ „ „	116,2)
Caproylalkohol	$C_{12}H_{14}O_2$	135,3	bei 100°	(54°	unter d. Siedep.	154°)
Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	138,4	„ + 60,8	(„	„ „ „	114,8)
Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	138,7	„ + 62,2	(„	„ „ „	116,2)

Die specifischen Volume des Caproylalkohols für 0 und 100° sind berechnet nach Faget's Angabe, dafs das specifische Gewicht desselben bei diesen Temperaturen 0,833 und 0,754 sey. Für den Siedepunkt des Caproylalkohols giebt Faget 148 bis 154° an; ich habe, vom Weingeist aus rechnend, dafür 154 = 78 + (4 × 19) angenommen.

Ameisens. Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	132,7	bei + 21°	(95°	unter d. Siedep.	116°)
Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	131,4	„ + 19,8	(„	„ „ „	114,8)
Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	131,8	„ + 21,2	(„	„ „ „	116,2)

Das specifische Volum des ameisens. Amyls ist berechnet nach meiner Beobachtung des specifischen Gewichts 0,8743 bei 21°; der Siedepunkt desselben liegt nach meinen Versuchen gegen 116°.

Die vorstehenden Zusammenstellungen bestätigen zunächst, dafs man keinen grofsen Fehler begeht, wenn man die specifischen Volume für Temperaturen vergleicht, die nur von den Siedepunkten gleich weit abstehen, statt bei solchen, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe der verglichenen Flüssigkeiten genau gleich ist. Der Einfluſs der Vergleichung bei jenen nur annähernd correspondirenden Temperaturen würde ohne Zweifel deutlicher hervortreten, wenn die specifischen Volume

für die Siedepunkte selbst genauer bekannt wären; es würde sich dann gewifs durch die Vergleichung der specifischen Volume bei den Siedepunkten eine auffallend gröfsere Uebereinstimmung ergeben, als durch die Vergleichung bei jenen nur annähernd correspondirenden Temperaturen. Jetzt noch wird der Einfluſs der Fehlerquelle, welche in der Vergleichung bei den letzteren liegt, häufig ganz überwogen durch die Unsicherheit, mit welcher die specifischen Volume überhaupt bestimmt sind.

Es rechtfertigt sich aber auch, dafs in die Zusammenstellung S. 13 die dort genannten Flüssigkeiten aufgenommen wurden, deren specifische Volume für die Siedepunkte noch nicht bestimmt sind. Es bestätigt sich, *dafs in allen diesen Fällen Flüssigkeiten von derselben empirischen Formel, ohne Rücksicht auf die rationelle Constitution, gleiche specifische Volume bei correspondirenden Temperaturen haben, und dafs Flüssigkeiten, wo in der einen Sauerstoff an der Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff in der andern enthalten ist, mindestens nahezu dasselbe, wenn nicht das ganz gleiche specifische Volum zukommt.*

Von den Resultaten meiner früheren Untersuchungen haben sich somit die S. 5 f. unter *1), 2)* und *4)* genannten soweit, als erwartet werden konnte, das unter *3)* angegebene grofsentheils bestätigt. Es bleibt noch die Prüfung der Frage, ob wirklich das specifische Volum desselben Elements in allen Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen als gleich grofs anzunehmen sey, und ob das specifische Volum einer flüssigen Verbindung einfach durch die Summe der specifischen Volume der Bestandtheile ausgedrückt sey. Die Prüfung dieser Annahmen, welche der früheren empirischen Kenntnifs der specifischen Volume der Flüssigkeiten entsprachen, durch die in letzterer Zeit gewonnenen genaueren Bestimmungen

ist für die Theorie der specifischen Volume der Flüssigkeiten ein Capitalpunkt.

Die bisher als bestätigt besprochenen Regelmäfsigkeiten, welche sich in derselben Weise bei den verschiedenartigsten Verbindungen nachweisen lassen, schienen unbedingt für diese Annahme zu sprechen. Für diese Annahme scheint eine weitere Unterstützung darin zu liegen, dafs z. B. die Summe der specifischen Volume (bei den Siedepunkten) des Aethers C_4H_5O (gefunden 53,1) und des Wassers HO (gefunden 9,4) allerdings dem specifischen Volum des Weingeists $C_4H_6O_2$ (gefunden 62,2; 53,1 + 9,4 = 62,5) gleich ist.

Es läfst sich indefs zeigen, dafs mehrere der oben aus meinen Versuchen abgeleiteten specifischen Volume von Flüssigkeiten (für die Siedepunkte der letzteren) der Ansicht widersprechen, das specifische Volum einer Verbindung $C_xH_yO_z$ sey ausgedrückt durch $x\,c + y\,h + z\,o$, wo c, h und o die specifischen Volume bedeuten sollen, mit welchen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in solchen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben enthalten sind.

Nach dieser Formel sollte das specifische Volum einer Verbindung $C_xH_yO_z$ gerade die Hälfte seyn von dem einer Verbindung $C_{2x}H_{2y}O_{2z}$. Es sollte allgemein das specifische Volum einer Verbindung gleich seyn der Summe der specifischen Volume zweier andern, wenn die Formel der ersteren die Summe der Formeln der beiden anderen ist. Es ist aber (für die Siedepunkte)

(Sp. Vol. des Aldehyds	$C_4H_4O_2 = 56{,}9) \times 2$	= 113,9
Sp. Vol. des essigs. Aethyls	$C_6H_8O_4$	107,4
Sp. Vol. der Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,7
(Sp. Vol. des Acetons	$C_6H_6O_2 = 77{,}4) \times 2$	= 154,8
Sp. Vol. des butters. Aethyls	$C_{12}H_{12}O_4$	149,7
Sp. Vol. des valerians. Methyls	$C_{12}H_{12}O_4$	149,6
Sp. Vol. des Aldehyds	$C_4H_4O_2 = 56{,}9$	
Sp. Vol. des Acetons	$C_6H_6O_2 = 77{,}4$	= 134,3
Sp. Vol. des butters. Methyls	$C_{10}H_{10}O_4$	126,3.

Hier zeigen sich so grofse, und stets in demselben Sinne gerichtete Differenzen, dafs ich sie nicht auf Rechnung von Beobachtungsfehlern schreiben kann *). Es scheint vielmehr hieraus hervorzugehen, *dafs man bei der Vergleichung der specifischen Volume von Flüssigkeiten nur die durch die wirklichen Aequivalentgewichte erfüllten Räume, nicht Multipla derselben, vergleichen darf*, und wenn das der Fall ist, mufs die das Gegentheil ausdrückende Formel $x\,c + y\,h + z\,o$ für das specifische Volum einer Flüssigkeit $C_xH_yO_z$ unstatthaft seyn.

Nach dieser Erkenntnifs kann es nicht wundern, dafs das specifische Volum des Aethers, letzterer als C_4H_5O betrachtet, nicht gleich ist dem des Aldehyds $C_4H_4O_2$ (ersteres ist 53,1, letzteres 56,9), obgleich in so vielen Fällen bei Vergleichung von Verbindungen, deren eine Sauerstoff an der Stelle einer äquivalenten Gewichtsmenge Wasserstoff in der anderen enthält, sich wenigstens sehr annähernde Gleichheit des specifischen Volums zeigte (S. 13). Denn für die Verbindungen, welche diefs ergaben, wurden die Volume wirklich äquivalenter Gewichtsmengen verglichen; es ist aber das Aequivalentgewicht des Aethers, verglichen mit dem des Aldehyds $C_4H_4O_2$, nach den neueren Untersuchungen durch $C_8H_{10}O_2$ ausgedrückt, und es dürfte nicht die Hälfte desselben hinsichtlich der Raumerfüllung mit dem specifischen Volum des Aldehyds $C_4H_4O_2$ verglichen werden. — Die Beziehung zwischen den specifischen Volumen des Wassers, Aethers und Weingeists, welche S. 18 angeführt wurde und dem eben

*) Dafs die gefundenen specifischen Volume des Aldehyds und des Acetons nicht weit von der Wahrheit entfernt seyn können, geht daraus hervor, dafs ihre Differenz, 20,5, der für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 nachgewiesenen (vergl. S. 10 f.) fast genau entspricht. Uebrigens fand auch Pierre für das specifische Volum des Aldehyds bei dem Siedepunkt desselben genau die von mir erhaltene Zahl.

Gesagten zu widersprechen scheint, thut dieſs nicht; es wird S. 24 angegeben, wie sich jene Beziehung zwischen den specifischen Volumen des Wassers, Aethers und Weingeists für die richtigen Aequivalentgewichte dieser Substanzen ausdrückt.

Man kann nach dem, was eben angeführt wurde, voraussehen, daſs der Versuch mifslingt, für die Formel

$$\text{Spec. Vol.} = x\,c + y\,h + z\,o$$

Werthe von c, h und o zu finden, welche die bei den neueren schärferen Bestimmungen erhaltenen specifischen Volume der Verbindungen $C_xH_yO_z$ mit hinlänglicher Genauigkeit ausdrücken, wenn auch jene früheren Untersuchungen dieses hoffen liefsen. Wird $h = o$ gesetzt, so bestimmen sich aus dem specifischen Volum des Wassers $HO = 9{,}39$ h und o, die Volume mit welchen H und O in Verbindungen bei den Siedepunkten derselben enthalten sind, $= 4{,}7$. Für c unter denselben Umständen findet man dann nach den in der Tabelle S. 9 angegebenen, aus meinen Beobachtungen folgenden specifischen Volumen aus vielen Flüssigkeiten sehr übereinstimmende Werthe, aus dem specifischen Volum des Alkohols z. B. $c = 6{,}15$, aus dem des Aethers $= 6{,}225$, aus dem der Essigsäure $= 6{,}45$, aus dem des essigs. Aethyls $= 6{,}38$ u. s. f., aus der so zahlreich beobachteten, der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechenden Differenz der specifischen Volume $= 22$ $c = 6{,}3$; aber andere Verbindungen geben sehr abweichende Werthe. So findet man c nach diesen Voraussetzungen aus dem specifischen Volum des Acetons $= 6{,}63$, aus dem des Aldehyds $= 7{,}17$, aus dem des Benzols $= 5{,}65$. — Geht man davon aus, daſs das specifische Volum der Atomgruppe $C_2H_2 = 22$ sey, so findet man für o aus dem specifischen Volum der Essigsäure den Werth 4,86 (nahezu wie er oben aus dem specifischen Volum des Wassers abgeleitet wurde), aber aus dem des

Aldehyds den Werth 6,45; aus dem des Benzols den Werth von $c = 5{,}0$.

Ich mufs somit, so lange nicht die aus meinen Beobachtungen hervorgehenden specifischen Volume der letzteren Substanzen als unrichtig nachgewiesen sind, von der Annahme abstehen, das specifische Volum einer flüssigen Verbindung sey einfach ausgedrückt durch die Summe der specifischen Volume, mit welchen die Bestandtheile darin enthalten sind, und bei correspondirenden Temperaturen komme demselben Element in allen flüssigen Verbindungen dasselbe specifische Volum zu. Ich mufs davon abstehen, wenn auch für die grofse Mehrzahl der flüssigen Verbindungen diese Annahme statthaft zu seyn scheint, und zu ihrer Aufrechthaltung nur wenige Beobachtungsresultate ignorirt oder als unrichtig betrachtet zu werden brauchten.

Mit dem Aufgeben dieser Annahme verliert nun allerdings das Problem, die specifischen Volume in der Art zu erforschen, dafs für jede aus gewissen Elementen in bekanntem Verhältnifs bestehende flüssige Verbindung sich das specifische Volum (zunächst für den Siedepunkt) voraus bestimmen lasse, sehr an Wahrscheinlichkeit gelöst zu werden. Ich bin mit der Fortsetzung der Untersuchungen hierüber noch beschäftigt; namentlich ist es nöthig, für eine noch viel gröfsere Zahl von Verbindungen das specifische Volum für die Siedepunkte genau zu ermitteln, und während es im Anfang rathsam erschien, aus verhältnifsmäfsig wenig Klassen von flüssigen Verbindungen viele Glieder zu untersuchen, ist es jetzt meine Aufgabe, für möglichst viele Klassen von Verbindungen einzelne Repräsentanten zu untersuchen. Aber solche Arbeiten gehen langsam vorwärts, und für den Einzelnen ist es schwierig, solche Bestimmungen, wo nur Eine Zahl das Resultat langwieriger Untersuchungen ist, in grofser Anzahl auszuführen.

Ich will noch Einiges darüber hinzufügen, wie ich zu berichtigteren Ansichten über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen zu kommen suchte. Das Resultat dieser Untersuchungen ist nicht ohne Interesse; doch hat es nicht die Sicherheit, welche der Lösung des Problems zukäme, wenn dieselbe mir in der früher gehofften, oben angegebenen Weise gelungen wäre.

Eine Betrachtungsweise lag nahe. Da das Zweifache des specifischen Volums einer Verbindung $C_xH_yO_z$ mehr beträgt, als das specifische Volum einer Verbindung $C_{2x}H_{2y}O_{2z}$ (vergl. S. 18), so könnte es seyn, dafs die Formel für das specifische Volum aufser $x\,c + y\,h + z\,o$ noch etwas enthielte, dessen Verdopplung das Product gröfser werden liefse, als das der Verbindung $C_{2x}H_{2y}O_{2z}$ zustehende specifische Volum ist. Es liefs sich die Vermuthung nicht von vornherein verwerfen, das specifische Volum einer Verbindung sey ausgedrückt durch eine Constante + der Summe der specifischen Volume der Bestandtheile, namentlich da dann dieselbe Formel für alle drei Aggregatzustände gelten würde. Wenn A, B, C .... die chemischen Zeichen von Elementen, a, b, c .... die specifischen Volume derselben bedeuten, so wäre nach dieser Vermuthung für eine Verbindung $A_xB_yC_z$ .....

$$\text{Spec. Vol.} = \text{Const.} + x\,a + y\,b + z\,c \ldots,$$

und in den festen Körpern wäre der Werth der Constante sehr klein, in den flüssigen Körpern wäre er bestimmbar, in den gasförmigen wäre er überwiegend grofs gegen den der andern Glieder $x\,a + y\,b + z\,c$ ....., so dafs diese letztern ganz dagegen verschwänden und sich danach erklärte, weshalb durch äquivalente Gewichtsmengen gasförmiger Verbindungen unter denselben Umständen derselbe Raum (der durch die Constante gegebene) erfüllt wird. Dieser Idee fehlt, um recht plausibel zu seyn, nur der Beweis der Wahrheit, und den kann ich nicht führen. Für einen solchen

Beweis wäre etwas gethan, wenn sich nach obiger Formel, durch passende Annahme Eines Werths für die Constante und bestimmter Werthe für die specifischen Volume des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, alle specifischen Volume von flüssigen Verbindungen $C_xH_yO_z$, die ich als wenigstens ziemlich genau bestimmt betrachten mufs, innerhalb der Grenzen der muthmafslichen Unsicherheit der Beobachtungsresultate mit diesen übereinstimmend ableiten liefsen. Aber das gelingt nicht; es lassen sich mittelst dieser Formel zwar die specifischen Volume einer gröfseren Zahl von flüssigen Verbindungen in hinlänglicher Uebereinstimmung mit den aus den Beobachtungen sich ergebenden ableiten, als mittelst der Formel: Spec. Vol. $= x\,a + y\,b + z\,c \ldots$, aber nicht die von allen genauer untersuchten. Und letzteres müfste der Fall seyn, wenn ich die eben besprochene Betrachtungsweise als hinlänglich unterstützt betrachten könnte. Für die Constante in verschiedenen Reihen flüssiger Verbindungen verschiedene Werthe anzunehmen, darf man nicht versuchen, denn dann kann man Alles erklären, jede falsche und jede wahre Zahl für ein specifisches Volum, und die Lösung des Problems versuchte man dann durch Rechnen mit Gleichungen, die nur unbestimmte seyn können.

Wenn so die Lösung eines Problems, das mich seit Jahren stets wiederholt beschäftigt hat, weiter in die Ferne gerückt erscheint, als es mir früher zu liegen schien, so bleiben doch die einzelnen Regelmäfsigkeiten in den specifischen Volumen, die ich oben hervorhob und die sich in ähnlicher Weise noch weiter verfolgen lassen, genügend bewiesen. Es lassen sich auch sämmtliche von mir festgestellte, in der Tabelle S. 9 angeführten specifischen Volume unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zusammenfassen, nur nicht unter einem von den jeweiligen, der Natur der Sache nach wechselnden, Ansichten über die rationelle Constitution der

Verbindungen so unabhängigen, wie ich ihn aufgefunden zu haben früher vermuthen durfte.

Unter den oben zusammengestellten Körpern zeigten sich das Aldehyd, das Aceton, das Benzol unfügsam, sich, wenn nur die empirische Formel berücksichtigt wurde, mit den andern gemeinsam betrachten zu lassen. Wasser, gewöhnlicher Aether, Säuren $C_nH_nO_4$, Alkohole, s. g. zusammengesetzte Aether $C_nH_nO_4$ zeigten sich einer gemeinsamen Betrachtungsweise zugänglich. Nach den Ansichten Gerhardt's und Williamson's, welche unläugbar wichtige Beziehungen der organischen Verbindungen unter einander in einfachster Darstellung überblicken lassen, gehören alle diese letzteren Körper demselben Typus, Wasser H_2O_2 an, und leiten sich ab von ihm durch theilweise oder durch vollständige Vertretung des Wasserstoffs im Wasser durch Atomgruppen.

Folgen wir diesen Ansichten, so stellt sich Vieles sehr einfach dar, und die früher aufgefundenen Regelmäfsigkeiten in den specifischen Volumen flüssiger Verbindungen leihen sich übersichtlicher Darstellung. Wird im Wasser H_2O_2 (sp. Vol. 18,8 bei dem Siedepunkt) 1 At. Wasserstoff durch Aethyl C_4H_5 substituirt, so erfolgt eine Volumvergröfserung um etwa 44 (sp. Vol. des Weingeists $C_4H_6O_2$ für den Siedepunkt gefunden 62,2; 18,8 + 44 = 62,8). Wird auch noch das zweite Atom Wasserstoff durch Aethyl substituirt, so tritt ganz dieselbe Volumvergröfserung ein (sp. Vol. des Aethers $C_8H_{10}O_2$ für den Siedepunkt gefunden 106,2; 62,2 + 44 = 106,2).

Aehnliches gilt für die Ableitung der specifischen Volume der Säuren $C_nH_nO_4$ und der entsprechenden s. g. wasserfreien Säuren, in welchen nach jenen Ansichten Atomgruppen, als den Wasserstoff des Wassers theilweise oder ganz vertretend, anzunehmen sind, deren allgemeine Formel $C_nH_{n-4}O_2$ ist. Nach dem S. 13 Angeführten wäre anzunehmen, in den

Alkoholradicalen Methyl C_2H_3, Aethyl C_4H_5 ..... nehmen 2 At. Wasserstoff wenigstens sehr annähernd denselben Raum ein, wie 2 At. Sauerstoff in den Säureradicalen Formyl C_2HO_2, Acetyl $C_4H_3O_2$ ....; den Alkoholradicalen C_nH_{n+1} wäre gleiches specifisches Volum beizulegen wie den Säureradicalen $C_nH_{n-1}O_2$. Einem Mehrgehalt der Formel an C_2H_2 entspricht bei den Alkoholradicalen wie bei den Säureradicalen ein Gröfserseyn des specifischen Volums um etwa 22 (vergl. S. 10 f.).

In den Säuren $C_nH_nO_4$ ist nach diesen Ansichten der Sauerstoff in zweierlei Form enthalten: 2 At. desselben im Radical, welches an der Stelle von 1 At. Wasserstoff im Wasser steht; 2 At. an der Stelle, wo der Sauerstoff im Wasser $\overset{H}{H}O_2$ steht. Im Aldehyd, im Aceton ist kein Sauerstoff in letzterer Form enthalten; das Aldehyd ist nach Gerhardt's Ansichten $\overset{C_4H_3O_2}{H}$, das Aceton $\overset{C_4H_3O_2}{C_2H_3}$.

Nehmen wir aus meinen Bestimmungen für das specifische Volum des Weingeists (beim Siedepunkt 62,2), der Essigsäure (63,5) und des ameisens. Methyloxyds (63,1) das Mittel (63,0) als das der Wahrheit am nächsten kommende specifische Volum dieser drei Substanzen, wozu die S. 13 zusammengestellten Vergleichungen Grund bieten dürften. Es ist dann das specifische Volum

der Essigsäure $\overset{C_4H_3O_2}{H}O_2 = 63,0$

und das des Aldehyds $\overset{C_4H_3O_2}{H} = 56,8.$

So ergiebt sich die Differenz 6,2 als das spec. Volum für die 2 At. Sauerstoff, die den Platz einnehmen, welcher dem Sauerstoff im Wasser zukommt. Die 2 At. Wasserstoff im Wasser $\overset{H}{H}O_2$ (spec. Vol. 18,8) erfüllen dann den Raum 18,8 $-$ 6,2 $=$ 12,6, jedes einzelne den Raum 6,3.

Darauf hin, dafs *1)* 2 At. Sauerstoff im Wasser den Raum 6,2 erfüllen, *2)* 1 At. Wasserstoff den Raum 6,3, *3)* dem Zutreten von C_2H_2 eine Vergröfserung der Raumerfüllung um etwa 22 entspreche, *4)* ein Radical $C_nH_{n-1}O_2$ denselben Raum erfülle wie ein Radical C_nH_{n+1} — wo die Feststellungen *3)* und *4)* der Ausdruck directer Erfahrungen sind, nur bei *4)* in die Sprache der Gerhardt-Williamson'schen Ansichten übersetzt — kann man sich folgende Vorstellung davon machen, welchen Antheil die näheren Bestandtheile der unserer Betrachtung eben unterliegenden Verbindungen an der Raumerfüllung haben, welche durch äquivalente Gewichtsmengen der letzteren bei den Siedepunkten derselben bewirkt wird.

			Specifisches Volum berechnet		beobachtet
Wasser	$\frac{H}{H}O_2$	$\frac{6,3}{6,3}$	6,2 =	18,8	18,8
Holzgeist	$\frac{C_2H_3}{H}O_2$	$\frac{28,3}{6,3}$	6,2 =	40,8	42,3
Ameisensäure	$\frac{C_2HO_2}{H}O_2$	$\frac{28,3}{6,3}$	6,2 =	40,8	41,8
Weingeist	$\frac{C_4H_5}{H}O_2$	$\frac{50,3}{6,3}$	6,2 =	62,8	62,2
Aether	$\frac{C_4H_5}{C_4H_5}O_2$	$\frac{50,3}{50,3}$	6,2 =	106,8	106,2
Essigsäure	$\frac{C_4H_3O_2}{H}O_2$	$\frac{50,3}{6,3}$	6,2 =	62,8	63,4
Wasserfr. Essigsäure .	$\frac{C_4H_3O_2}{C_4H_3O_2}O_2$	$\frac{50,3}{50,3}$	6,2 =	106,8	109,9
Amylalkohol	$\frac{C_{10}H_{11}}{H}O_2$	$\frac{116,3}{6,3}$	6,2 =	128,8	123,3
Buttersäure	$\frac{C_4H_7O_2}{H}O_2$	$\frac{94,3}{6,3}$	6,2 =	106,8	106,7
Ameisens. Methyl . . .	$\frac{C_2HO_2}{C_2H_3}O_2$	$\frac{28,3}{28,3}$	6,2 =	62,8	63,1
Ameisens. Aethyl . . .	$\frac{C_2HO_2}{C_4H_5}O_2$	$\frac{28,3}{50,3}$	6,2 =	84,8	84,7
Essigs. Methyl	$\frac{C_4H_3O_2}{C_2H_3}O_2$	$\frac{50,3}{28,3}$	6,2 =	84,8	83,9
Essigs. Aethyl	$\frac{C_4H_3O_2}{C_4H_5}O_2$	$\frac{50,3}{50,3}$	6,2 =	106,8	107,4
Butters. Methyl . . .	$\frac{C_8H_7O_2}{C_2H_3}O_2$	$\frac{94,3}{28,3}$	6,2 =	128,8	126,3

			Specifisches Volum berechnet	beobachtet
Butters. Aethyl . . .	$C_8H_7O_2$ C_4H_5	94,3 50,3	6,2 = 150,8	149,7
Valerians. Methyl . . .	$C_{10}H_9O_2$ C_2H_3	116,3 28,3	6,2 = 150,8	149,6
Aldehyd	$C_4H_3O_2$ H	50,3 6,3	= 56,6	56,8
Aceton	$C_4H_3O_2$ C_2H_3	50,3 28,3	= 78,6	77,4
Benzol	$C_{12}H_5$ H	87,9 6,3	= 94,2	96,0.

Aus der Bestimmung des specifischen Volums der Atomgruppe C_2H_2 zu 22 und des von H zu 6,3 folgt das von C (immer für den Siedepunkt der Verbindungen) zu 4,7 *). Es ist auf weitere Berechnungen mit diesen Werthen zunächst noch wenig Werth zu legen, wenn die Annahme einmal gemacht ist, dasselbe Element könne (wie oben der Sauerstoff) mit verschiedenen specifischen Volumen in Verbindungen eingehen. Doch mag hier angeführt werden, dafs nach diesen specifischen Volumen für C und H sich das specifische Volum des Benzols $C_{12}H_6$ zu $12 \times 4,7 + 6 \times 6,3 = 94,2$ berechnet, dem aus den Beobachtungen sich ergebenden, 96,0, sehr nahe kommend. (Darauf hin ist das Benzol in die obige Zusammenstellung aufgenommen worden.) Es kann diefs vermuthen lassen, dafs auch in Radicalen von anderer Form, als C_nH_{n+1} und $C_nH_{n-1}O_2$ für die Siedepunkte der dieselben enthaltenden Verbindungen das specifische Volum von C durch 4,7, das von H durch 6,3 ausdrückbar sey; eine Vermuthung, die weiterer Prüfung bedarf.

Die aus Pierre's Bestimmungen folgenden specifischen Volume schliefsen sich vielfach den oben berechneten ebenso

*) Nach der obigen Betrachtung stehen die specifischen Volume, welche dem Sauerstoff, dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff zukommen, unter sich in einfachen Verhältnissen. Ob das etwas wesentliches ist, kann erst nach der Untersuchung von Verbindungen, die noch andere Elemente enthalten, entschieden werden.

genügend an, als die von mir gefundenen; wo dieſs nicht der Fall ist, liegt, wie ich S. 11 f. gezeigt habe, der Irrthum wahrscheinlich auf Seiten von Pierre's Resultaten. Unter den Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, welche er untersuchte, ist es nur das Tereben, über welches ich nicht auch Versuche angestellt habe. Was in der neueren Zeit über das Terpentinöl und seine Derivate bekannt geworden ist, läfst diese Verbindungen nicht als geeignet erscheinen, Anhaltspunkte für die Unterstützung oder Widerlegung einer Betrachtungsweise, wie die dargelegte, abzugeben; die Eigenschaften des s. g. Terebens namentlich sind von verschiedenen Beobachtern sehr verschieden gefunden worden.

Es stellte sich hier heraus, dafs nach den Gerhardt-Williamson'schen Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen sich die specifischen Volume einer Anzahl Flüssigkeiten in genügenderer Uebereinstimmung mit den aus den Versuchen hervorgehenden Zahlen darstellen lassen, als wenn nur die empirischen Formeln derselben berücksichtigt werden. Damit ist kein entscheidender Beweis für die Richtigkeit jener Ansichten gegeben*), wohl aber gezeigt, dafs sich nach ihnen nicht nur die Beziehungen im chemischen Verhalten, sondern auch die in einer physikalischen Eigenschaft, der Raumerfüllung äquivalenter Mengen im flüssigen Zustand, den Erfahrungen entsprechend übersichtlich darstellen lassen. Es ist auch nicht gesagt, dafs nicht nach anderen Ansichten über die rationelle Constitution jener Flüssigkeiten sich dasselbe, wie für das chemische

*) Es wäre von Interesse, die specifischen Volume von Verbindungen zu vergleichen, welche verschiedenen Typen angehören und von denen eine Sauerstoff an der Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff in der anderen enthält. Alle S. 13 in dieser Beziehung verglichenen Substanzen gehören demselben Typus an.

Verhalten, so auch für die specifischen Volume, leisten lasse; hervorheben will ich indefs, dafs die obige, den Versuchsresultaten sich so nahe anschliefsende Betrachtungsweise der specifischen Volume wesentlich involvirt, in den Säuren $C_nH_nO_4$ seyen von den 4 Sauerstoffatomen 2 in einer andern Form, nämlich mit einem andern specifischen Volum begabt, enthalten, als die beiden andern.

Es mag hier, wo ich nach längerer Zeit die Veröffentlichung von Untersuchungen über die Abhängigkeit des specifischen Gewichts von der Zusammensetzung wieder beginne, noch ein Wort gestattet seyn über das Wesentliche der Regelmäfsigkeiten, die in dieser Beziehung sich herausstellen.

Diese Regelmäfsigkeiten sind theils ganz geleugnet, theils in ihrer Bedeutung überschätzt worden. Ich glaube, dafs sie mit derselben Sicherheit nachgewiesen sind, wie irgend eine Beziehung zwischen einer physikalischen Eigenschaft, der Krystallform z. B., und der Zusammensetzung, dafs aber auch bis jetzt für sie kaum mehr mit Sicherheit erkannt ist, als hinsichtlich der letzteren Beziehung. Und ganz dasselbe scheint mir für die Regelmäfsigkeiten der Fall zu seyn, welche ich bei der Vergleichung der Siedepunkte mit der chemischen Zusammensetzung gefunden.

Wenn es noch nicht gelungen ist, aus dem, was man über die chemische Zusammensetzung einer Substanz weifs, ihr specifisches Gewicht oder ihren Siedepunkt in allen Fällen genau voraus zu berechnen, so ist man defshalb doch nicht weniger weit in der Kenntnifs der Abhängigkeiten der letzteren Eigenschaften von der Zusammensetzung, als in der Kenntnifs, wie die Krystallform von der Zusammensetzung bedingt ist. Man kann auch nicht für jede Substanz die Krystallform aus dem, was über die Zusammensetzung bekannt ist, ableiten.

Bei der Vergleichung der specifischen Volume, der Siedepunkte mit den chemischen Formeln ergeben sich gewisse Regelmäfsigkeiten, gleiche Differenzen jener Eigenschaften für gleiche Differenz der Zusammensetzung. Bei der Vergleichung der Krystallformen mit der chemischen Zusammensetzung ergab sich eine ähnliche Regelmäfsigkeit, annähernde Gleichheit jener Eigenschaft bei ähnlicher Zusammensetzung. Die eine wie die andere Erkenntnifs gestattet Vorausbestimmungen. Dafs sich in den Reihen der Alkohole, der Säuren und Aether $C_nH_nO_4$ und einer Menge von anderen Reihen solche Vorausbestimmungen des Siedepunkts mit grofser Sicherheit machen lassen, betrachte ich als erwiesen; dafs für die specifischen Volume noch mehr erlangt ist, scheint mir aus dem Vorstehenden hervorzugehen und die Zusammenstellungen S. 13 dafür ein schönes Beispiel abzugeben. Auch auf die Krystallform einer Verbindung kann man, wenn analoge Verbindungen bekannt sind, schliefsen. Aber für alle diese Beziehungen wird das Statthaben der Gesetzmäfsigkeit nicht dadurch widerlegt, dafs sie in einzelnen Fällen nicht in der vorhergesehenen Weise eintrifft. Es wäre ein weiterer Beweis für den Isomorphismus, den man für Silber und Natrium annimmt, wenn auch die salpetersauren Salze beider Metalle isomorph wären; aber es ist nicht der Fall. Es wäre ein weiterer Beweis, wenn die schwefelsauren Salze aller als isomorph betrachteten Metalle mit 7 Aeq. Wasser isomorph wären; aber diese Salze krystallisiren in drei verschiedenen Systemen. Wäre das chromsaure Bleioxyd isomorph mit dem wolframsauren und dem molybdänsauren, so wäre das eine neue Bestätigung der Lehre vom Isomorphismus; es ist nicht der Fall, aber dies hebt nicht auf, dafs in andern Fällen, im Wesentlichen, die von Mitscherlich entdeckte Beziehung zwischen Krystallform und Zusammensetzung existirt.

So auch, wenn z. B. zwei Körper für eine bestimmte Zusammensetzungsdifferenz eine andere Siedepunktsdifferenz*) zeigen, als sich für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz bei Vergleichung anderer Substanzen in vielen Fällen ergab, ist damit nicht bewiesen, dafs nicht diese Beziehung zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt im Wesentlichen doch existire.

Die Lehre vom Isomorphismus, dafs ähnlicher atomistischer Zusammensetzung häufig nahezu gleiche Krystallform entspricht, fand ihre wesentliche Erweiterung und Ergänzung in der Erforschung des Dimorphismus, dafs derselben atomistischen Zusammensetzung wesentlich verschiedene Krystallform zukommen kann. Doch hätte es der Erkenntnifs der Beziehungen, in welchen Zusammensetzung und Krystallform stehen, nur zum Hindernifs gereicht, wäre von vornherein angenommen worden, dieselbe chemische Zusammensetzung könne in wesentlich verschiedenen Krystallformen auftreten; die vielfachen unrichtigen krystallographischen Bestimmungen (ich erinnere an die Angaben rhomboëdrischer und regulär-octaëdrischer Krystallformen des Eisenvitriols, an die früheren

*) nämlich eine erheblich andere. Denn kleine Verschiedenheiten in den Zahlen, welche die derselben Zusammensetzungsdifferenz entsprechenden Siedepunktsdifferenzen ausdrücken, werden sich immer zeigen, so gewifs als für gleiche Aenderungen des Barometerstands die Siedepunkte der verschiedenen Flüssigkeiten sich etwas verschieden ändern. Wir beobachten die Siedepunkte für etwa 760^{mm} Barometerstand und finden bei einzelnen analogen Körpern für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 die Siedepunktsdifferenz 19°, bei anderen 21°. Bei einem sehr verschiedenen Luftdruck können gerade die ersteren die Siedepunktsdifferenz = 21, die letzteren dieselbe = 19° ergeben, und noch gröfsere Schwankungen können vorkommen. Eine mit den Beobachtungen an allen möglichst genau untersuchten Flüssigkeiten vollkommen übereinstimmende, ganz scharfe Bestimmung der einer gewissen Zusammensetzungsdifferenz entsprechenden Siedepunktsdifferenz ist schon aus diesem Grunde nicht möglich.

unrichtigen Angaben über die Krystallformen der Salze, die mit dem schwefelsauren Magnesia-Ammoniak isomorph sind) wären alle damit in Einklang zu bringen gewesen, die Berichtigung derselben wäre verzögert, die Erkenntnifs der Gesetze des Isomorphismus gestört worden. — Für die Siedepunkte, für die specifischen Volume ist nachgewiesen, was etwa der Lehre vom Isomorphismus entspricht, dafs dieselbe Zusammensetzungsdifferenz häufig einen nahezu gleichen Einfluſs auf die Veränderung jeder der genannten Eigenschaften ausübt. Es bleibt noch zu erforschen, was der Erkenntnifs des Dimorphismus entspricht, ob und welche verschiedene Einflüsse durch dieselbe Zusammensetzungsdifferenz ausgeübt werden können. Verfrühte Versuche, das letztere nachzuweisen, haben sich als gänzlich unhaltbar erwiesen; zahlreiche Publicationen mit viel versprechenden und sehr wenig leistenden Versuchen, diese Aufgabe zu lösen, kritische Betrachtungen darüber, die der Natur der Sache nach vorzugsweise widerlegend und negirend seyn mufsten, haben gerade hinsichtlich des letztern Gegenstands eine Zeit lang die Literatur angeschwellt und die Geduld des wissenschaftlichen Publicums in Anspruch genommen, ohne dafs ein erhebliches Resultat dabei herausgekommen wäre. Der Versuch, den ich in dem letzten Theile dieser Abhandlung machte, ist auch einer von zweifelhaftem Werth, aber ich glaube wenigstens bestimmt angegeben zu haben, dafs und wie weit ihm das Verdienst mangelt, unzweifelhafte Resultate zu geben.

Ueber das Pancreassecret;

von Prof. Dr. *C. Schmidt* in Dorpat.

Einige mifslungene Versuche, den Ausführungsgang der Bauchspeicheldrüse dauernd zur Verwachsung mit der nächstliegenden durchbohrten Bauchwand zu bringen, den Saft nach aufsen abzuleiten, und so möglichst sichere Anhaltspunkte für die Betheiligung desselben am Verdauungsprocefs zu gewinnen, hatten uns vor einigen Jahren zur Beschränkung auf temporäre Fisteln genöthigt *). Wir waren zu dem Schlusse gelangt, dafs derselbe theils zur Umwandlung des Stärkmehls der Nahrungsmittel in Gummi und Zucker bestimmt sey, theils durch seine Betheiligung am intermediären Darmkreislauf neben den andern Darmdrüsensecreten die rasche Bewegung der Flüssigkeiten innerhalb des Körpers mit vermittele, dafs er aber zur Verdauung der Albuminate oder Fette *nicht* mitwirke, deren erstere durch den Magensaft, letztere durch die Galle bewerkstelligt wird. Kürzlich ist es Hrn. Dr. Weinmann in Zürich unter Ludwig's Leitung geglückt, dauernde Pancreasfisteln bei Hunden herzustellen und gröfsere Quantitäten des Secretes aufzufangen **). Die merkwürdigen Unterschiede zwischen der so erhaltenen wasserklaren leicht beweglichen Flüssigkeit und dem von uns unmittelbar nach der Operation aus dem Pancreasgange mittelst Einführung silberner Canülen tropfenweise aufgesammelten öldicken eiweifsähnlichen Fluidum hinsichtlich ihrer Concentration, wie ihrer absoluten Menge, liefsen uns die Untersuchung wieder aufnehmen.

Unsere jetzigen Erfahrungen ***) bestätigen sowohl die

*) P. Bidder u. C. Schmidt, die Verdauungssäfte etc. S. 240 bis 259.

**) Henle u. Pfeuffer's Zeitschr. f. rationelle Medicin, 1853, Bd. III, Heft 2.

***) Wir vereinigten uns dazu mit unserem jüngeren Freunde und Mitarbeiter Dr. Kröger, dessen Inauguraldissertation: »S. Kröger, de succo pancreatico. Dorpati 1854« das Detail der Beobachtungsweisen enthält, deren Mittheilung hier zu weit führen würde.

unserer Züricher Freunde, als unsere früheren eigenen, so weit die Fluida in gleicher Weise aufgefangen wurden.

Das Pancreassecret, nach der Operation aufgefangen, enthält 10 bis 11 pC. fester Stoffe, wovon 9 bis 10 pC. organische (Pancreasdiastase), 0,8 bis 0,9 pC. unorganische Basen und Salze; dasselbe aus der permanenten Fistel gewonnen enthält 1,5 bis 3,6 pC. fester Stoffe, wovon 1,5 bis 2,3 pC. organische (Pancreasdiastase etc.), 0,62 bis 0,75 pC. unorganische Basen und Salze; 1 Kilogrm. Thierkörper liefert von jenem 0,1 bis 0,2 Grm., von diesem 3 bis 5 Grm. binnen einer Stunde. Hinsichtlich der Analyse jenes können wir füglich auf unsere früheren Mittheilungen verweisen, deren Resultat wir schliefslich mit unseren neueren Erfahrungen parallelisiren wollen.

Das Pancreassecret, aus einer wohlverheilten permanenten Fistel gewonnen, ist ein klares, farbloses Fluidum von stark alkalischer Reaction, fade laugenhaftem Geschmacke, ohne besonderen Geruch. Seine Dichtigkeit ist 1,010 bis 1,011; es schäumt stark beim Schütteln, wandelt Stärkmehlkleister bei 37° C. augenblicklich in Gummi und Zucker um, zerlegt die Fette, trübt sich bei 70° C. und gerinnt vollständig bei 72° C. in weifsen Flocken. Es wird durch Alkohol und Holzgeist coagulirt; das Coagulum (Pancreasdiastase) ist in reinem Wasser wieder klar löslich und zersetzt Stärkmehl und Butter gleich dem ursprünglichen. Durch Sieden wird diese Fermentwirkung aufgehoben, eben so durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Metaphosphorsäure und Quecksilberchlorid, die starke weifse Niederschläge bilden, während Essigsäure, schweflige Säure, dreibasische Phosphorsäure, Kali und Ammoniak schon zu wenigen Tropfen hinzugesetzt die Wirkung hindern, ohne Trübung oder Niederschlag zu bewirken. Die beiden letzteren, so wie kohlensaure Alkalien in gröfserer Menge zugesetzt, hindern das Gerinnen

durch Hitze. Eisenchlorid giebt einen hellbraunen, Kupfersalze einen hellblauen flockigen Niederschlag, Jod und hydriodige Säure dicke rostfarbige, Chlor und Brom gelbe Niederschläge; Flüssigkeit und Niederschlag haben die Fermentwirkung verloren. Strychnin-, Morphium- und Cinchoninsalze dagegen, Salicin, Harnstoff, Amygdalin, Aether, Cyanwasserstoffsäure, Galle und reines krystallisirtes glycocholsaures Natron beeinträchtigen dieselbe nicht im mindesten. Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt einen dicken weifsen flockigen Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels theilweise löslich; sowohl der Niederschlag, wie die Lösung wirken auf Stärkmehl. Magensaft verändert das Pancreassecret nicht, die Einwirkung auf Stärkmehl bleibt ungehindert. Traubenzuckerlösung mit demselben über Quecksilber abgesperrt, bleibt unverändert; nach drei Wochen beginnt Kohlensäureentwickelung, die einige Tage fortdauert, dann aufhört; die vorher alkalische Reaction des Gemisches ist in eine saure übergegangen, der Geruch beim Oeffnen des Apparats nach zwei Monaten nicht unangenehm, keine Spur von Fäulnifs oder Buttersäurebildung. Amygdalin, zwei Monate mit Pancreassecret hingestellt, bleibt unzersetzt; Harnstoff bleibt anfangs unverändert, wird aber nach zwei bis drei Wochen allmälig in kohlensaures Ammoniak verwandelt.

Unter 0° scheiden sich vor dem Erstarren durchsichtige, Quittenschleim ähnliche Gallertgerinnsel aus, die im Vergleich zu der übrig gebliebenen Flüssigkeit schwächer alkalisch sind und die Wirkung auf Stärkmehl im höheren Grade als letztere zeigen. Auf Glasplatten oder flachen Schalen in dünnen Schichten über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht, trocknet das Secret zu farblosen durchscheinenden, Mundleim ähnlichen Massen ein, die in Wasser wieder aufschwellen und sich klar lösen, die Wirkung auf Stärkmehl bleibt dabei fast unverändert. Findet das Eintrocknen in dickeren Schichten

und bei 30 bis 50° C. statt, so wird ein bedeutender Theil zersetzt, und die Fermentwirkung ist demgemäfs verringert.

1 Kilogrm. Thierkörper (Hund) liefert binnen einer Stunde:

a. bei einem absoluten Körpergewicht von 8 Kilogrm. 5,03 Grm. à 2,16 pC. = 0,106 Grm. fester Substanz.

b. bei einem absoluten Körpergewicht von 18 Kilogrm. 3,11 Grm. à 1,99 pC. = 0,061 Grm. fester Substanz.

c. bei einem absoluten Körpergewicht von 26 Kilogrm. 2,99 Grm. à 2,45 pC. = 0,073 Grm. fester Substanz.

Jede der Beobachtungsreihen umfafst zahlreiche Einzelbestimmungen, so dafs die aufgeführten Mittel als möglichst wahrscheinliche Werthe zu betrachten sind. Für *dieselbe* Thiergattung ist demnach die relative Secretionsgröfse, wie wir es bereits bei der Gallensecretion beobachtet, direct proportional dem relativen Nahrungs- oder, mit andern Worten, Athmungs- oder Wärmebedürfnifs; je gröfser das Thier, desto geringer verhältnifsmäfsig der durch Athmung und Nahrungszufuhr wieder zu ersetzende Wärmeverlust und demgemäfs die Quantität zu liefernden Darmdrüsensecretes.

Im Mittel von sechs Bestimmungen wandelt 1 Grm. frisches Pancreassecret, worin 0,021 Grm. wasserfreie Substanz und zwar 0,014 Grm. organische Substanz (Pancreasferment), 0,007 Grm. unorganische Basen und Salze, bei 37° C. eine halbe Stunde lang mit überschüssigem Stärkmehlkleister digerirt, 4,672 Grm. wasserfreies Stärkmehl um, so dafs je 1 Grm. trockener Pancreasdiastase 333,7 Grm. des letzteren unter den erwähnten Verhältnissen darmaufsaugungsfähig zu machen vermag.

Zu den nachstehenden Analysen wurden drei zu verschiedenen Zeiten aufgefangene Portionen von 50 bis 100 Grm. verwendet; die Methode ergiebt sich theils aus den analytischen Daten, theils aus unseren früheren, a. a. O. mitgetheilten Untersuchungen.

A. Klares, farbloses Secret; Dichtigkeit bei 15° C. im Vacuo = 1,0106.

42,426 Grm. frisches Secret hinterlassen eingetrocknet 0,985 Grm. bei 110° trockenen Rückstand, dieser geglüht 0,387 Grm. Kohle und kohlensäurehaltige, geschmolzene, stark alkalische Asche, woraus

0,0017 Grm. Kohle,
0,292 „ Chlorsilber,
0,00194 „ Phosphorsäure
0,00086 „ Kalk
0,00036 „ Magnesia mit Spuren von Eisenoxyd

} + Kohle und Kohlensäure, den in Wasser unlöslichen Theil der Asche bildend, aus der Analyse größerer Portionen ungewogener Pancreassecretmengen berechnet.

0,430 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium, woraus
0,140 „ Kaliumplatinchlorid; also { 0,3872 Chlornatrium, 0,0428 Chlorkalium.

B. Physikalische Eigenschaften die vorigen.

83,107 Grm. frisches Secret hinterlassen eingetrocknet 1,668 Grm. bei 110° trockenen Rückstand; dieser geglüht 0,7477 Grm. Kohle und kohlensäurehaltige Asche, woraus

0,0077 Grm. Kohle,
0,880 „ Chlorsilber,
0,00414 „ Phosphorsäure
0,0045 „ Kalk
0,0014 „ Magnesia mit Spuren von Eisenoxyd

} wie oben berechnet

0,832 „ Chlorkalium + Chlornatrium, woraus
0,288 „ Kaliumplatinchlorid; also { 0,7311 Chlornatrium, 0,0943 Chlorkalium.

C. Physikalische Eigenschaften wie früher.

80,556 Grm. frisches Secret hinterlassen eingetrocknet 1,267 Grm. bei 110° trockenen Rückstand, dieser geglüht 0,691 Grm. Kohle und kohlensäurehaltige Asche, woraus

0,0105 Grm. Kohle,
0,544 „ Chlorsilber,
0,00219 „ Phosphorsäure
0,00225 „ Kalk
0,0007 „ Magnesia

} wie oben berechnet

0,740 „ Chlorkalium + Chlornatrium, woraus
0,199 „ Kaliumplatinchlorid; also { 0,6792 Chlornatrium, 0,0608 Chlorkalium.

Demnach enthalten 1000 Grm. Pancreassecret :

	I. Aus permanenter Fistel aufgefangen :				II. Unmittelbar nach der Operation aus temporärer Fistel erhalten *) :	
	A	B	C	Mittel	A	B
Wasser	976,78	979,93	984,63	980,45	900,76	884,4
Feste Stoffe	23,22	20,07	15,37	19,55	99,24	115,6
Organ. Substanz (Ferment)	16,38	12,45	9,21	12,71	90,44	—
Unorgan. Basen u. Salze	6,83	7,52	6,16	6,84	8,80	—
Natron (an das Ferment gebunden)	3,818	2,858	3,249	3,31	0,58	—
Chlornatrium . . .	1,917	3,484	2,110	2,50	7,35	—
Chlorkalium	1,008	1,059	0,738	0,93	0,02	—
Phosphors. Kalk . .	0,051	0,100	0,051	0,07	0,41	—
Phosphors. Magnesia mit Spuren von Eisenoxyd	0,024	0,006	0,005	0,01	0,12	—
Phosphors. Natron (dreibasisch)	0,015	—	—	0,01	—	—
Kalk (an das Ferment gebunden)	—	—	—	—	0,32	—
Magnesia (desgl.) . .	—	0,015	0,006	0,01	—	—
Dichtigkeit	6,833 —	7,522 1,0106	6,159 —	6,84 —	8,80 1,0306	— —

Diese constanten bedeutenden Unterschiede können nicht durch blofse Wasseraufsaugung in Folge des operativen Eingriffs, oder gar Wasserverdunstung während des Aufsammelns erklärt werden. Eine solche hätte den Gehalt an organischen und unorganischen Stoffen gleichzeitig entsprechend gesteigert, während ersterer letzteren unverhältnifsmäfsig überwiegt; aus dem Mittel der Versuchsreihen I. abgeleitet hätte auf 8,80 Grm. unorganischer Basen und Salze 16,35 Grm. Pancreasferment etc. statt 90,44 erhalten werden müssen. Legen wir endlich auch auf die Verschiedenheit ersterer bei der geringen Menge für die Analysen II. verwendbaren Materials kein übertriebenes Gewicht, so kann

*) a. a. O. S. 245.

doch die bedeutende Verringerung des Gehalts an schwach gebundenem Alkali (NaO) gegenüber den Chloriden (NaCl und KCl) keinem Versuchsfehler zugeschrieben werden, da durch letztere (zu heftiges Glühen der kohlehaltigen Asche bei Luftzutritt z. B.) der Chlorgehalt durch Verflüchtigung verringert, nicht aber, wie im vorliegenden Falle, gesteigert werden mufs; bei 0,142 Grm. AgCl, die zur Chlorbestimmung II. dienten, können endlich Wägungsfehler u. dergl. höchstens 0,1 pC. des Chlornatriumgehalts zweifelhaft machen. Wir sind demnach hier vorläufig zur Annahme einer ähnlichen Rückwirkung der Innervation auf den Secretionsprocefs genöthigt, wie sie Ludwig für die Speicheldrüsen, Bernard für die Nieren nach Reizung der Drüsenkanälchen (α) oder des Vagusursprunges im Gehirn aufser Zweifel gesetzt; wir sagen „vorläufig", da von der blofsen Thatsache bis zu rationeller Erklärung noch ein weites Gebiet exacter Forschung vorliegt.

Hinsichtlich aller übrigen Beziehungen des pancreatischen Saftes, namentlich seiner Nichtbetheiligung bei der Fett- und Albuminatverdauung, haben wir unseren früheren experimentellen Beweisen nichts hinzuzufügen, deren Gültigkeit durch die neuere Erweiterung unserer Kenntnisse über die normale mittlere quantitative Zusammensetzung dieses Secrets nicht im Mindesten beeinträchtigt wird. Nur sein Verhältnifs zum intermediären Darmkreislauf wird dadurch wesentlich verändert; es gestaltet sich nach Anlage permanenter Fisteln bei derselben Thiergattung (Hund) mit Beziehung auf das Leber- und Magendrüsensecret folgendermafsen :

1 Kilogrm. Thierkörper (Hund) secernirt binnen 24 Stunden :

	Wasser	Organ. Stoffe	Unorgan. Stoffe	Chlorwasserstoff	Natron
speichelhaltigen Magensaft 100 Grm., worin	97,12	1,75	1,13	0,270	—
Galle . 20 „ „	19,01	0,99	0,10	—	0,059
Pancreassecret 89 „ „	87,24	1,15	0,61	—	0,293
Summe 209 Grm., worin	203,37	3,89	1,84	0,270 äq. 0,229 NaO	0,352

Die Gesammtmenge des circulirenden Blutes = 200 Grm. gesetzt, wovon 176 Grm. Wasser, 22,41 Grm. organische Stoffe, 1,59 Grm. unorganische Bestandtheile, 0,89 Grm. Chlornatrium und Chlorkalium, so ergiebt sich, dafs die Hälfte des Wassers ½ der unorganischen Salze binnen 24 Stunden intermediär durch die Pancreasdrüse in dem Darmrohr secernirt und aus letzterem in den Kreislauf wieder aufgenommen werden, dafs über die Hälfte der vorhandenen Kochsalzmenge (0,270 HCl äq. 0,433 NaCl, 0,293 NaO äq. 0,553 NaCl) sich täglich in Chlorwasserstoffsäure und Natron spaltet, von denen jene (HCl) durch die Magendrüsen, dieses (NaO) vorzugsweise durchs Pancreas ausgeschieden werden, um im weitern Verlauf des Intestinaltractes vereint und als Chlornatrium wieder aufgesogen, den Kreislauf wieder zu beginnen.

Für den Menschen von 64 Kilogrm. Körpergewicht würde mit Zugrundelegung der geringsten, an dem Hunde C von 26 Kilogrm. Gewicht ermittelten flüssigen Secretionsmenge von 72 Grm. für 1 Kilogrm. Thierkörper, das Tagesquantum auf 4,6 Kilogrm. zu veranschlagen seyn.

Ein erwachsener Mann von 64 Kilogrm. Körpergewicht exspirirt binnen 24 Stunden durchschnittlich 786 Grm. Kohlensäure und secernirt 32 Grm. Harnstoff, äquivalent

92,70 Grm. Albuminaten = 42,73 Grm. Respirationskohlenstoff*)
786 Grm. Kohlensäure = 214,36 „ Kohle
Differenz = 171,63 „ Kohle, äq. 386,17 Grm. Stärkmehl, zu deren Umwandlung in Zucker, d. h. Ueberführung in resorptionsfähige Form, 82,66 Grm. pancreatischen Saftes genügen.

Von den binnen 24 Stunden secernirten 4,6 Kilogrm. pancreatischen Saftes genügen daher den eigentlichen Verdauungsfunctionen 0,08 Kilogrm., der Rest = 4,52 Kilogrm., d. h. 98,2 pC. der ausgeschiedenen und in den Darm ergossenen Menge ist für letztere entbehrlich. Erwägt man, dafs reine Fleischfresser mitunter relativ gröfsere Bauchspeicheldrüsen besitzen, als Herbivoren gleicher Ordnungen, dafs ferner die Fett- und Albuminatverdauung bei Ausschlufs des Pancreassecretes eben so vollständig erfolgt, als bei Gegenwart desselben **), so wird der Schlufs hinlänglich berechtigt erscheinen, dafs dasselbe vorzugsweise den intermediären Wasserkreislauf zu vermitteln, und das, nach Abspaltung der Chlorwasserstoffsäure des Kochsalzes, im weiterströmenden Blute angehäufte schwach gebundene Natron sofort als stark alkalisches Natron-Albuminoïd (Diastase-Natron) aus jenem, Behufs Herstellung des typischen Gleichgewichts zwischen Säuren und Basen, zu eliminiren bestimmt, nur nebenher als eigentliches Verdauungsagens, im engeren Sinne des Wortes, zu betrachten ist.

---

*) Vergl. Verdauungssäfte u. s. w. S. 303, Tab. III.

**) ibid. Artikel »Galle«.

Ueber die Constitution des menschlichen Magensaftes; von *Demselben.*

Ein glücklicher Zufall gestattete uns im vorigen Jahre, die Secretion des Magensaftes und seine Einwirkung auf Nahrungsstoffe beim Menschen zu beobachten. Er mufste uns als Controle bisheriger Untersuchungsreihen an Thieren um so willkommener seyn, als directe Uebertragung an letzteren beobachteter Erscheinungen und Messungen auf den Menschen, nach Mafsgabe des Körpergewichts, stets etwas Mifsliches hat. Unsere früheren Zweifel*) über die bedeutende Menge dieses Secrets werden durch diese directen, sehr zahlreichen Beobachtungen am Menschen nicht nur völlig beseitigt, sondern fast in entgegengesetzter Richtung neu erregt. Die relative Secretionsgröfse des Menschen übertrifft die des Hundes um das Anderthalbfache; während ersterer binnen 24 Stunden 26,4 pC. seines Körpergewichts Magensaft secernirt, liefert letzterer unter gleichen Bedingungen (Magenfistel) nur 10 pC.

Das betreffende Individuum war eine gesunde, kräftige, esthnische Bäuerin, 35 Jahre alt, 53 Kilogrm. schwer **). Eine locale Entzündung hatte wahrscheinlich ein perforirendes Magengeschwür hinterlassen, das sich vor etwa 3 Jahren ohne sonstige krankhafte Erscheinungen als Fistelöffnung von 3 bis 4‴ Durchmesser unter der linken Brustdrüse zwischen

*) Dr. F. Bidder u. Dr. C. Schmidt, die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel, S. 36 ff. Mitau 1852.

**) Das Detail dieser Untersuchung findet sich in den Inauguralabhandlungen unserer jungen Freunde und Mitarbeiter: Dr. O. v. Grünewaldt, succi gastrici humani indoles physica et chemica ope fistulae stomachalis indagata. Dorpati 1853. Dr. L. v. Schröder, succi gastrici humani vis digestiva, ope fistulae stomachalis indagata. Dorpati 1853.

dem 9. und 10. Rippenknorpel nach Aufsen Bahn brach. Sie konnte dieselbe durch den der hiesigen Nationaltracht eigenthümlichen Gürtel mittelst darunter gelegter Leinwandlappen vollständig schliefsen, ohne dadurch weiter incommodirt zu werden. Vor einem halben Jahre normal von einem kräftigen Kinde entbunden, säugte sie dasselbe während ihres zweimonatlichen Aufenthalts in Dorpat, trotz Entziehung bedeutender Quantitäten Magensaftes zur Analyse und Verdauungsversuchen aufserhalb des Magens, selbst, ohne wahrnehmbare Benachtheiligung an ihrer oder des Säuglings Ernährung. Im Mittel zahlreicher Bestimmungen lieferte dieselbe 580 Grm. Magensaft binnen einer Stunde, also 14 Kilogrm. täglich. Setzt man den Gesammtwassergehalt des menschlichen Körpers = 68 pC., den des denselben durchkreisenden Blutes = 20 pC., so beträgt die Quantität täglich abgesonderten Magensaftes 38,8 pC. des ersteren und übertrifft letzteren sogar um 32 pC. (= 132 pC.).

Durch Hineinbringen einiger Dutzend trockener Erbsen mit etwas Wasser in die Magenfistel gelang es leicht, selbst bei leerem Magen am frühen Morgen 150 bis 200 Cubikcentimeter klaren, wasserhellen Secrets von deutlich, aber beträchtlich schwächer saurer Reaction, wie beim Hunde, aufzufangen. Es flofs aus dem in die Fistelmündung gebrachten Cautchoucrohr theils in dünnem Strahle, theils in rasch auf einander folgenden Tropfen. Die Temperatur des Magens blieb dabei unverändert.

Das so erhaltene saure, wasserklare Secret ist geruchlos, schmeckt fade, schwach sauer, trübt sich beim Erhitzen höchst unbedeutend und hinterläfst verdampft einen gelbbräunlichen, stark sauren, zerfliefslichen Rückstand, geglüht farblose neutrale oder schwach alkalische, mit Säuren nicht brausende Asche; der Destillation bei 105° C. unterworfen entweicht Wasser, sobald der Rückstand öldick wird,

mit Spuren von Chlorwasserstoffsäure, die rasch stärker werden; mit Kali oder Barythydrat destillirt geht eine höchst geringe Menge Ammoniak über, die durch Uebersättigen des Destillats mit Chlorwasserstoffsäure und Eintrocknen mittelst Chlorplatin bestimmt werden kann, doch ist der erhaltene Niederschlag von Platinsalmiak erst bei Anwendung von 300 bis 400 Cubikcentimeter Secrets mit einiger Sicherheit wägbar. Die Dichtigkeit ist 1,0022 bis 1,0024, gleich dem Gehalt an festen Stoffen überhaupt nur geringen Schwankungen unterworfen. Zur Analyse dienten zwei an verschiedenen Tagen aufgefangene Portionen von je 400 Cubikcentimetern; behufs der Methodik, die sich übrigens aus den mitzutheilenden Daten ergiebt, so wie der Constitution des Magensafts vom Hunde und Schafe nach zahlreichen, unter verschiedenen Verhältnissen angestellten Analysen, müssen wir auf frühere Mittheilungen verweisen *).

Erste Portion.

Dichtigkeit bei 18° C. im Vacuo $= \frac{25{,}2695}{25{,}2120} = 1{,}00228.$

100 Grm. Magensaft mit 52 Cubikcentimeter Kalkwasser, worin 0,0581 Grm. CaO, übersättigt, hinterlassen 0,597 Grm. bei 100° trocknen Rückstand.

100 Grm. direct mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,549 Grm. Chlorsilber = 0,1357 pC. Chlor.

200 Grm. eingetrocknet, verkohlt, mit Wasser erschöpft und der Kohlerückstand vollends eingeäschert 0,434 Grm. lösliche und unlösliche Salze, woraus 0,030 Grm. Ammoniakniederschlag = phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia, phosphors. Eisenoxyd; ferner durch Fällen mit Ammoniakoxalat und Glühen des Niederschlages mit Schwefelsäure 0,0225

*) Bidder u. Schmidt, Verdauungssäfte u. s. w. S. 43 bis 74.

$CaOSO_3$ = 0,00917 pC. CaCl = 0,0059 pC. Chlor; durch Eintrocknen und Glühen 0,383 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, woraus durch Platinchlorid 0,393 Grm. Kaliumplatinchlorid, also

0,0570 pC. KCl	=	0,0271	pC. Chlor
0,1345 pC. NaCl	=	0,0816	„ „
	+	0,0059	„ „
Summe gebundenen Chlors	=	0,1146	pC.
Es sind vorhanden	=	0,1357	„
mithin frei (Differenz)		0,0211	pC. Chlor
	=	0,0217	pC. Chlorwasserstoff.

Zweite Portion, drei Tage später aufgefangen.

100 Grm. durch 9 Cubikcentimeter Kalkwasser, worin 0,0105 Grm. CaO, neutralisirt, eingetrocknet, hinterlassen 0,5915 Grm. bei 100° trocknen Rückstand.

100 Grm. mit Salpetersäure und Silbersalpeter 0,571 Grm. AgCl = 0,1411 pC. Chlor.

150 Grm. mit Kalkwasser neutralisirt, eingetrocknet, verkohlt etc. 0,015 Grm. Ammoniakniederschlag (phosphors. Kalk, Magnesia und Eisenoxyd); durch Ammoniakoxalat und Schwefelsäure . . . . . 0,043 Grm. $CaOSO_3$

die zugesetzten 0,0157 CaO = 0,0372 „ „

Differenz = 0,0058 Grm. $CaOSO_3$, zur Bestimmung des als Chlorcalcium vorhandenen Kalks, = 0,0031 pC. CaCl, worin 0,0020 pC. Cl; Filtrat eingetrocknet, geglüht 0,317 Grm. KCl + NaCl, woraus 0,260 Grm. $KPtCl_3$, also

0,0530 pC. KCl	worin	0,0252	pC. Chlor
0,1584 „ NaCl	„	0,0961	„ „
	+	0,0020	„ „
Summe gebundenen Chlors	=	0,1213	pC.
Es sind vorhanden	=	0,1411	„
mithin frei (Differenz)	=	0,0178	pC.
	=	0,0183	pC. Chlorwasserstoff.

Demnach enthalten *1000 Grm. Magensaft :*

	Mensch			Schaf *)	Hund *)
	I.	II.	Mittel		
Wasser	994,610	994,190	994,404	986,147	971,171
Ferment und Spur Ammoniak	3,016	3,374	3,195	4,205	17,507
Chlorwasserstoffsäure . . .	0,217	0,183	0,200	1,557	2,703
Chlorcalcium	0,092	0,031	0,061	0,114	1,661
Chlornatrium	1,345	1,584	1,465	4,369	3,147
Chlorkalium	0,570	0,530	0,550	1,518	1,073
Phosphors. Kalk, Magnesia u. Eisenoxyd	0,150	0,100	0,125	2,090	2,738

Der Magensaft des Menschen unterscheidet sich mithin wesentlich von dem reiner Fleischfresser (Hund) wie reiner Herbivoren (Schaf); sowohl sein Gehalt an wasserfreien organischen und unorganischen Bestandtheilen im Allgemeinen, wie der an freier Chlorwasserstoffsäure und Albuminoïdferment, den characteristischsten derselben, ist geringer als der des Schafs, viel geringer als der des Hundes. Die Dichtigkeit ist umgekehrt proportional der täglich secernirten Menge; da der Mensch 26,4, das Schaf 12 und der Hund 10 pC. seines Körpergewichts binnen 24 Stunden ins Darmrohr hinein ausscheidet. Man könnte glauben, dafs diese bedeutenden typischen Unterschiede sich nur auf die Wassermenge beziehen, dagegen die darin gelösten Stoffe, auf gleiches Körpergewicht als Einheit bezogen, in nahezu gleichen Mengen ausgeschieden würden. Folgende Zusammenstellung der absoluten täglichen Secretionsgröfsen wird diese Vermuthung entscheidend widerlegen.

*) Bidder u. Schmidt, Verdauungssäfte u. s. w. S. 73, Uebersichtstabelle; Behufs leichterer Vergleichung ist das Chlorammonium, dessen höchst geringe Menge hier nicht besonders bestimmt worden, als Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure aufgeführt. Der Magensaft des Schafs ist das Mittel übereinstimmender Analysen von zwei, des Hundes von drei zu verschiedenen Zeiten aufgefangenen Portionen.

1 Kilogrm. Organismus secernirt Magensaft binnen 24 Stunden:

	Mensch	Schaf	Hund	Verhältnifs
Wasser	262,523	118,337	97,117	1 : 0,45 : 0,37
Ferment und Ammoniak . .	0,843	0,505	1,751	1 : 0,6 : 2,1
Chlorwasserstoffsäure . . .	0,053	0,187	0,270	1 : 3,5 : 5,1
Chlorcalcium	0,016	0,014	0,166	1 : 0,9 : 10,4
Chlornatrium	0,387	0,524	0,315	1 : 1,3 : 0,9
Chlorkalium	0,145	0,182	0,107	1 : 1,3 : 0,7
Phosphors. Kalk, Magnesia u. Eisenoxyd	0,033	0,251	0,274	1 : 7,6 : 8,3
	264,000	120,000	100,000	1 : 0,45 : 0,38

Während der relative Wärmebedarf von Organismen gleicher mittlerer Körpertemperatur umgekehrt proportional der absoluten Körpermasse ist, d. h. eine Gewichtseinheit Thierkörper eines gröfsern Organismus binnen einer Zeiteinheit weniger Wärme zu bilden, mithin weniger Sauerstoff aufzunehmen und Producte vollendeter Oxydation, Kohlensäure und Wasserdampf auszuscheiden genöthigt ist, um die durch Strahlung und Mittheilung an die Umgebung abgegebene Wärme wieder zu ersetzen, als die eines kleinern, findet demnach die Secretion der sogenannten Verdauungssäfte, insbesondere des Magensaftes, nach eigenthümlichen, durch die Lebensweise u. s. w. des Thiers bedingten, mit den Wärme- und Athmungsfunctionen in keinem directen Causalnexus stehenden Gesetzen statt. Der intermediäre Darmkreislauf aus dem die Intestinaldrüsencapillaren durchströmenden Blute ins Darmrohr und zurück, den man gegenüber dem Oxydationskreislauf des allgemeineren Stoffwechsels als intermediären Transsudationskreislauf bezeichnen könnte, steht mit letzterem in keinem unmittelbaren Zusammenhange. Wir haben diese Thatsache schon wiederholt bei Säugethieren und Vögeln verschiedener Gattungen, namentlich in Bezug auf die Gallensecretion, zu beobachten Gelegenheit gehabt, die zu den Athmungsfunctionen übrigens noch in

näherer Beziehung steht, als die der übrigen Darmdrüsen. Folgende kleine Tabelle, in der die Thiere nach dem mittlern Körpergewichte der zu den Versuchsreihen benutzten Individuen aufgeführt sind, giebt einen Ueberblick dieser Verhältnisse.

1 Kilogrm. Thierkörper liefert in einer Stunde :

	Schaf	Hund	Katze	Kaninchen	Gans	Krähe
Frische Galle	1,059	0,539	0,608	5,702	0,491	3,004
Wasserfreie Gallenstoffe . .	0,057	0,040	0,034	0,103	0,034	0,219
Mittleres Körpergewicht in Kilogrm.	25	8	2,5	1,5	4	0,5

Ueber Substituirung der Aldehydradicale im Ammoniak;

von *Jacob Natanson* aus Warschau*).

1. *Acetylammoniumoxyd.* $\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}NO, HO.$

Die meisten von den bis jetzt bekannten substituirten Ammoniaken sind durch Ersetzung des Wasserstoffs durch die Alkoholradicale oder durch die Kohlenwasserstoffe der

*) Aus der im Universitätslaboratorium zu Dorpat ausgeführten Candidatenarbeit des Verf., deren bedeutende Tragweite eine vorläufige Mittheilung wünschenswerth macht. Sobald die Untersuchungsreihe geschlossen ist, sollen die weiteren Resultate als Ganzes mitgetheilt werden. Dafs der Verf. dieser auf meinen Wunsch und zum Theil unter meiner Leitung begonnenen Untersuchung gewachsen ist, ihm daher die weitere Verfolgung des Gegenstandes mit Zuversicht überlassen werden kann, werden hoffentlich schon diese Prolegomena genügend bezeugen. Dorpat, April 1854. C. Schmidt.

Phenylreihe entstanden. Ich habe mich nun bemüht, die Frage zu lösen, ob die sogenannten electronegativen Aldehydradicale den Wasserstoff im Ammoniak substituiren können. Unsere Kenntnisse über die Aldehyde sind überhaupt noch sehr dürftig, und das einzige genauer untersuchte Glied dieser Reihe, das ich defswegen zum Ausgangspunkt meiner Arbeit wählte, ist das Essigaldehyd. — Der Gedanke lag nahe, ein Acetyljodür oder -Bromür darzustellen, um aus diesem nach der Hofmann'schen Bildungsweise zu einem substituirten Ammoniak zu gelangen. Ich behandelte daher rohes Aldehyd mit Jod und Phosphor und unterwarf das Product der fractionirten Destillation. Die erstere gröfsere Portion, die bei + 65° überging, wurde als Aethyljodür erkannt; die zweite, zwischen 70 bis 80° übergehende, zeigte ein vom Jodäthyl verschiedenes Verhalten; sie löste sich leicht in Wasser, gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Jodsilber, reducirte aber beim Erwärmen Silberoxyd, und entwickelte einen starken Aldehydgeruch. Diese Portion wurde über Chlorcalcium rectificirt und nochmals der fractionirten Destillation unterworfen. Es war mir aber auch auf diese Weise nicht möglich, ein Product von constantem Siedepunkt zu erhalten. Eine mit dem möglichst greinigten Material vorgenommene Elementaranalyse gab Resultate, die mit der Formel des Acetyljodürs durchaus nicht übereinstimmten und eine Verunreinigung mit einer kohlenstoffreicheren Substanz (wahrscheinlich Alkohol) vermuthen liefsen. — Die grofse Flüchtigkeit des Aldehyds, die Schwierigkeiten seiner Darstellung im reinen Zustande und des Arbeitens mit reinem Material, die Unmöglichkeit, aus rohem Aldehyd reines Acetyljodür darzustellen, — alles diefs hat mich genöthigt, von dem bezeichneten Wege abzustehen und einen anderen zur Erreichung des mir vorgesetzten Zieles einzuschlagen.

Das Oel des ölbildenden Gases, das Chlorelayl : $C_4H_4Cl_2$, ist mehrfach als Acetylchlorür + Chlorwasserstoffsäure betrachtet worden, und war diese Ansicht richtig, so müfste es sich mit Ammoniak in Chlorammonium und chlorwasserstoffsaures Acetylamin spalten :

$$(C_4H_3Cl,\ HCl) + 2\ H_2N = (NH_4)\ Cl + N \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_4H_2 \end{matrix} \right., \ HCl.$$

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt, aber auch zu manchen unerwarteten Resultaten geführt.

Behandelt man Chlorelayl mit Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade bei 100°, so erfolgt, ungeachtet dessen, dafs der Dampf desselben unter lebhaftem Kochen durch das Ammoniak streicht, auch nach sechsstündigem Erhitzen nicht die mindeste Einwirkung. — Setzt man aber die Röhre in ein Oelbad und erhitzt bis 150°, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb, nach einigen Stunden ist bei einem Ueberschufs von Ammoniak alles Elaylchlorid absorbirt, und das Ganze in eine homogene, wässerige, gelbe Flüssigkeit verwandelt. Wird die Röhre geöffnet, so ist der Geruch des Elaylchlorids vollkommen verschwunden und nur der des überschüssigen Ammoniaks wahrzunehmen. Ich habe gewöhnlich auf 1 Theil Chlorelayl 5 Theile concentrirter wässeriger Ammoniakflüssigkeit angewandt. Läfst man nun die erhaltene Flüssigkeit über Schwefelsäure oder an einem warmen Orte verdampfen, so scheiden sich federförmig gruppirte, weifse Krystalle aus, die als Salmiak nach ihren Eigenschaften und nach einer vorgenommenen Chlorbestimmung erkannt wurden.

0,289 Grm. Substanz gaben 0,760 Grm. $ClAg = 0{,}188\ Cl$ = 65,05 pC. Cl.

Die Berechnung erfordert 65,42 pC. Cl.

Die vom Salmiak durch Leinwand abgepreſste Mutterlauge konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden und stellte

zur Trockne abgedampft eine orangegelbe, zähe, gummiartige Masse dar, die beim Erhitzen unter Verbreitung brennbarer Dämpfe einen starken Kohlerückstand hinterliefs. Ich setzte voraus, dafs diese Mutterlauge chlorwasserstoffsaures Acetylamin sey, und unterwarf sie mit Kalkhydrat der Destillation. Es ging aber *reines*, vom zurückgebliebenen Salmiak etwas Ammoniak enthaltendes *Wasser* über. Es war also offenbar, dafs, wenn in der gelben Mutterlauge eine Basis überhaupt enthalten war, diese zu den nichtflüchtigen gehören müfste. Eine neue Portion der Mutterlauge wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, zur vollständigen Verjagung des Ammoniaks bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, und die Masse mit Wasser ausgezogen. Die wässerige Lösung reagirte *sehr stark alkalisch* — wodurch also dargethan war, dafs bei der Einwirkung von Chlorelayl auf Ammoniak neben Chlorammonium ein Chlorid einer *nichtflüchtigen Basis* entsteht. Die erwähnte wässerige Lösung der Basis schwärzte sich nach längerem Stehen an der Luft und schied reducirtes Silber ab; durch Neutralisation mit Salzsäure konnte starker Silbergehalt in ihr nachgewiesen werden — durch Neutralisation mit Salpetersäure wurde ein ziemlich bedeutender Niederschlag von Chlorsilber erhalten — ein Beweis, dafs die Basis, wie Ammoniak, Silberoxyd und Chlorsilber zu lösen im Stande ist. Um sie von diesen Beimengungen zu befreien, wurde in die wässerige Lösung Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wobei auch das Chlorsilber vollständig abgeschieden wird, denn die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterläfst beim Erhitzen keinen feuerfesten Rückstand. Die nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt, das schwefelsaure Salz durch kaustischen Baryt zersetzt und die reine Basis mit Alkohol ausgezogen. Es versteht sich, dafs man keinen Ueberschufs von Baryt

anwenden darf, vielmehr besser thut, eine Spur des schwefelsauren Salzes unzersetzt zu lassen, weil dieses wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol die Basis nicht verunreinigen kann.

Ehe ich zur Beschreibung der Basis und ihrer Verbindungen übergehen werde, will ich hier bemerken, dafs einige gleich näher anzuführende Umstände die Erschliefsung ihrer Zusammensetzung in hohem Grade erschwerten, und nur ihre ausgezeichneten Reactionen jeden Zweifel über die rationelle Constitution derselben als *Acetylammoniumoxyd* gehoben haben. Es gelang mir nämlich bis jetzt nicht, wenn auch nur ein einziges Salz oder eine Doppelverbindung der Basis *krystallisirt* zu erhalten, und der einzige Weg der Reindarstellung dieser Verbindungen ist die Fällung aus der wässerigen Lösung mittelst Alkohol, wo sie sich in weifsen Flocken abscheiden, da sie zum gröfsten Theil in Alkohol unlöslich sind. Diese weifsen flockigen Niederschläge backen beim Trocknen zu gelblichen, gummiartigen, *zähen Massen* zusammen, so dafs ein vollständiges Trocknen derselben fast unmöglich wird. Getrocknet sind sie höchst hygroscopisch. Diese Umstände werden vielleicht die mannigfaltigen Mängel und Lücken der vorliegenden Arbeit wenigstens theilweise entschuldigen können.

Das schwefelsaure Salz wurde auf oben angegebene Weise dargestellt, in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, dann bei 100° so gut wie möglich getrocknet und die Schwefelsäuremenge darin bestimmt:

I. 0,363 Grm. Substanz gaben 0,433 SO_2BaO = 0,148 SO_3 = 40,77 pC. SO_3.

II. 0,389 Grm. Substanz gaben 0,467 SO_2BaO = 0,160 SO_3 = 41,13 pC. SO_3.

Die Formel $(C_4H_6N)O, SO_3$ verlangt folgende Werthe:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
1 Aeq. Schwefelsäure	40	43,47	40,77	41,13
1 „ Acetylammoniumoxyd	52	56,53	—	—
	92	100,00.		

Der im Chlorid der Basis durch Platinchloridlösung entstehende häutige Niederschlag, der zu einer wachsartigen Masse zusammenbackt und daher *schwer auszuwaschen ist*, wurde getrocknet und sein Platingehalt bestimmt:

0,416 Grm. Substanz gaben 0,159 Grm. Pt = 38,22 pC.

Die Formel (C_4H_6) NCl + $PtCl_2$ verlangt folgende Werthe:

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Platin	98,56	39,57	38,22
3 „ Chlor	106,50	43,87	—
1 „ Acetylammonium	44,00	17,66	—
	249,06	100,00.	

Wir sehen, dafs die gefundenen Zahlen bei der Schwefelsäuremenge um 2 bis 2,5 pC., beim Platingehalt über 1 pC. von den berechneten abweichen; und obgleich es von vorneherein nicht zu hoffen war, dafs eine Substanz von den angegebenen Eigenschaften, die mehrere Manipulationen durchgelaufen ist und durch Krystallisation nicht gereinigt werden konnte, ganz übereinstimmende Resultate geben würde, — so war doch noch eine weitere Bestätigung der Zusammensetzung nothwendig. Zu diesem Zweck wurde der Weg der volumetrischen Bestimmung des Verhältnisses von Kohlensäure und Stickstoff bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gewählt. Das schwefelsaure Salz wurde mit einer grofsen Portion ausgeglühter Kieselsäure gemischt und getrocknet, wodurch die Masse pulverisirbar geworden ist. Vorne in der Verbrennungsröhre ist eine einige Zoll lange Schichte unter Wasserstoffgas reducirter Kupferspähne angebracht worden. Die ent-

weichenden Gase in sieben graduirten Cylindern unter Quecksilber gesammelt, gaben beim Hinzubringen von Kalilauge folgendes Verhältnifs von Kohlensäure und Stickstoff :

	Beobachtetes Volum Gas	Stickstoff	Kohlensäure
Nr. 1.	320 CC.	65	255
Nr. 2.	149 „	30,8	118,2
Nr. 3.	100 „	20,5	79,5
Nr. 4.	103 „	21	82
Nr. 5.	155 „	31	124
Nr. 6.	87,5 „	18	69,5
Nr. 7.	103,5 „	21,5	82
Summa	1018 CC.	207,3 N	810,7 CO_2.

Die Formel $\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_2\end{matrix}\right\}NO$ verlangt ein Verhältnifs von Stickstoff zu Kohlensäure wie 1 : 4, das Gefundene giebt ein Verhältnifs von 1 : 3,91.

Nachdem die empirische Formel der Basis auf diese Weise festgestellt war, gelang es mir durch zwei characteristische Reactionen, auch die rationelle Formel derselben festzustellen. — Bringt man zur Lösung des Acetylammoniumchlorids salpetrigsaures Silberoxyd hinzu und erwärmt, so nimmt man, besonders beim Hinzusetzen einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, eine höchst lebhafte Entwickelung von freiem Aldehyd wahr, welches durch seinen bekannten eigenthümlichen Geruch ausgezeichnet ist. Warum die Schwefelsäure die Reaction in hohem Grade begünstigt, kann bis jetzt nicht entschieden werden — es ist möglich, dafs hier zuerst Aldehyd-Ammoniak gebildet wird, oder dafs nur freigewordene salpetrige Säure die Zersetzung vollständig herbeiführt — genug das Aldehyd wird in freiem Zustande regenerirt, ein Verhalten, das dem der Basen der Phenylreihe vollkommen analog ist :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO + NO_2 = C_4H_2O,\ HO + 2\,N + 2\,HO.$$

Bringt man salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak zur Lösung irgend eines Salzes oder der Basis selbst, so erhält man bei längerem Kochen einen Metallspiegel von solcher Schönheit, wie er nur bei gröfseren Quantitäten von Aldehyd-Ammoniak hervorzubringen ist. Beim Chlorid gelingt dieser Versuch schlechter, als bei anderen Salzen, weil das sich ausscheidende Chlorsilber nur schwierig reducirt wird.

Die aus dem schwefelsauren Acetylammoniumoxyd mittelst Baryt abgeschiedene Basis stellt eine gelbliche, geruchlose, zähe Masse dar, die sich in Wasser und Alkohol mit Leichtigkeit löst. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, indem geröthetes Lackmuspapier sofort tief gebläut wird; ihr Geschmack ist nur sehr schwach kaustisch; beim Kochen nimmt man in hohem Grade den schwachen, aber characteristischen Geruch der Alkalilaugen wahr. Sie treibt Ammoniak mit Leichtigkeit aus seinen Salzen. An der Luft zieht sie Kohlensäure an, und braust dann mit Säuren auf. Beim Erhitzen verkohlt sie, unter Entwickelung schwach, aber characteristisch riechender Dämpfe. Bringt man zu irgend einem Salze der Basis wässeriges Aethylamin bei gewöhnlicher Temperatur hinzu, so verschwindet der Geruch desselben augenblicklich, ein Beweis, dafs Aethylamin Acetylamin aus seinen Verbindungen ausscheidet. Beim Kochen wird natürlich das Aethylamin wieder ausgetrieben, weil dann die Flüchtigkeit desselben in Anschlag kommt. Thonerdehydrat wird von der Basis nicht gelöst; Silberoxyd, wie schon angegeben, sehr leicht, aber beim Erhitzen schnell reducirt.

Bringt man zum Acetylammoniumchlorid Goldchloridlösung hinzu, so entsteht ein orangegelber nicht krystallinischer Niederschlag. Beim Erwärmen löst er sich leicht, wird aber fast gleichzeitig unter Goldreduction zersetzt.

Platinchlorid giebt in der Lösung des Chlorids einen tief

orangegelben, häutigen, später zusammenbackenden Niederschlag von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + PtCl_2$.

Quecksilberchlorid giebt einen weifsen, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem ziemlich leicht löslichen Niederschlag, der beim Erkalten wieder herausfällt. In Alkohol ist er unlöslich.

Das schwefelsaure Acetylammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}NO, SO_3$, wird aus einer mäfsig verdünnten wässerigen Lösung durch Alkohol in weifsen Flocken gefällt, aus einer concentrirten als nicht mischbare, gelbe Schicht ausgeschieden. Es reagirt schwach sauer, wenn auch die wässerige Lösung vor dem Fällen mit Alkohol durch einen Ueberschufs der Basis alkalisch gemacht wurde. Getrocknet stellt es eine zähe, gelbliche Masse dar.

Das salpetersaure Salz verhält sich dem schwefelsauren ähnlich. Das oxalsaure Acetylammoniumoxyd wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als gallertartiger weifser Niederschlag gefällt, so dafs bei concentrirten Lösungen das Ganze zu einer kleisterähnlichen Masse gesteht.

Die wässerige Lösung des Chlorids kann im concentrirten Zustande mit Alkohol nicht gemischt werden, sondern bleibt als eine schwere Schicht am Boden des Gefäfses. In verdünntem Zustande wird aber das Chlorid im Gegensatz zu allen anderen angeführten Salzen durch Alkohol nicht gefällt.

Die Salze des Acetylammoniumoxyds sind sehr hygroscopisch und werden, wenn sie getrocknet worden sind, in wenigen Augenblicken feucht. Sie sind alle unlöslich in Aether.

So unvollständig auch die vorliegende Arbeit ist, so erlaubt sie doch, einige allgemeine theoretische Schlufsfolgerungen

zu ziehen. — Die merkwürdigste und interessanteste Thatsache ist die Nichtflüchtigkeit des Acetylammoniumoxyds. Wir haben in dieser Verbindung ein Beispiel eines Ammoniumoxyds, welches, weit entfernt, so zusammengesetzt wie die Basen der vierten Hofmann'schen Reihe zu seyn, sich doch bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig zeigt und sogar beim Erwärmen keinesweges in ein Acetylamin und Wasser gespalten wird. *Es ist kein substituirtes Ammoniak, sondern ein substituirtes Ammoniumoxyd. Die Ammoniumtheorie ist die einzig richtige; die Ammoniumoxyde sind die eigentlichen Basen, das Ammoniak und die substituirten Ammoniake nur secundäre flüchtige Zersetzungsproducte derselben.*

Die Bildungsweise des Acetylammoniumoxyds, die Regenerirung des Aldehyds, die einfache Weise, auf welche man von den Verbindungen des ölbildenden Gases zu denen des Acetyls gelangt, begründen vollkommen die Ansicht *), dafs das ölbildende Gas, seiner Constitution nach, *ein Acetylwasserstoff* C_4H_3, H —, das Elaylchlorid *eine gepaarte Verbindung von Acetylchlorür mit Chlorwasserstoffsäure* C_4H_3Cl,⁀HCl ist.

Die Radicalennatur der den Aldehyden und den Säuren der Gruppe : $C_{2n}H_{2n-1}O_2$, HO zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe ist mehrfach in Zweifel gezogen worden. Wir haben gesehen, dafs das Acetyl den Wasserstoff im Ammoniumoxyd zu vertreten im Stande ist, wir können im Voraus sagen, dafs es sich auch isoliren lassen wird, und wenn man überhaupt das Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. als organische Radicale ansieht, so haben das Acetyl und die Aldehydkohlenwasserstoffe dieselben Rechte, als Radicale angenommen zu werden.

Die electronegative Natur dieser Radicale, im Gegensatz zu der der Alkohole, hat in den viel schwächeren basischen

*) Siehe Geiger's Handb. d. Chemie, herausg. v. Liebig, S. 774. D. R.

Eigenschaften des Acetylammoniumoxyds im Vergleich mit denen des Aethylamins eine schöne Bestätigung gefunden. Das Aethylamin scheidet das Acetylammoniumoxyd aus seinen Verbindungen aus; das erste löst Thonerdehydrat, das zweite nicht; die Salze des ersten reagiren neutral, die des zweiten schwach sauer.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs sich aus den dem Elaylchlorid analogen Verbindungen anderer Aldehydradicale auf eine ähnliche Weise eine ganze Reihe von *nichtflüchtigen*, künstlichen Aldehydbasen darstellen lassen wird. Cahours hat schon im vorigen Jahre die Einwirkung der Glieder: $C_4H_4Br_2$, $C_6H_6Br_2$, $C_8H_8Br_2$ und $C_{10}H_{10}Br_2$ auf Ammoniak untersuchen wollen*), und giebt an, dafs sich Bromammonium gebildet und die Verbindungen: C_4H_3Br, C_6H_5Br, C_8H_7Br und $C_{10}H_9Br$ ausgeschieden haben, die auch bei 15tägigem Erhitzen mit einer alkoholischen Ammoniaklösung *im Wasserbade bei 100°* keine Veränderung erlitten haben. Wenn wir uns erinnern, dafs das Elaylchlorid bei 100° auf Ammoniak nicht die mindeste Einwirkung zeigt, und die Reaction erst bei 150° eintritt, so ist fast gewifs, dafs, wenn Cahours diese Verbindungen *mit wässerigem Ammoniak einer höheren Temperatur ausgesetzt hätte*, die Bildung der entsprechenden Basen vor sich gegangen wäre**).

Es ist weiter vorauszusehen, dafs durch Behandlung der wässerigen Lösung des Acetylammoniumoxyds mit einer neuen Quantität Elaylchlorid auch weitere Aequivalente Wasserstoff in demselben durch Acetyl zu ersetzen wären, und dafs man durch Behandlung desselben mit Haloïdverbindungen der Alkoholradicale zu neuen, nichtflüchtigen Alkaloïden gelangen könnte.

---

*) Compt. rend. XXXIV, 481; diese Annalen LXXXIV, 342.

**) Es ist hier auch an die, noch nicht ausführlich mitgetheilten, Versuche von Cloëz (Instit. 1853, 213; Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1853, 468) zu erinnern. D. R.

Das Acetylammoniumoxydhydrat : $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}$ NO, HO = $C_4H_7NO_2$ ist mit Aldehyd - Ammoniak C_4H_8O, $HO\hat{}H_3N$ = $C_4H_7NO_2$ isomer, und während es einige Eigenschaften mit demselben gemein hat, wie z. B. die Reaction gegen Silbersalze, zeichnet es sich durch seine Nichtflüchtigkeit, seine basischen Eigenschaften und die Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien aus. Alle diese Unterschiede finden in der Verschiedenheit der rationellen Formeln beider Verbindungen ihre vollkommene Erklärung.

Ich bin jetzt mit der weiteren Durchführung der Untersuchung in dem oben angedeuteten Sinne beschäftigt.

Untersuchung einiger Verbindungen des Senföl-Schwefelwasserstoffs;

von *Heinrich Will.*

In meiner Abhandlung über das ätherische Oel des schwarzen Senfs *) habe ich die Existenz einer Verbindung von Senföl mit Schwefelwasserstoff, von der Formel $C_8H_5NS_3$, H_2S_2 nachgewiesen. Diese Verbindung ist von L. Gmelin **) Schwefelsenfsäure genannt worden; Gerhardt***) betrachtet sie als Sulfocarbaminsäure, in welcher ein Aequivalent Wasserstoff durch das Radical Allyl ersetzt ist :

---

*) Diese Annalen, LII, 30.

**) Handb. d. Chemie, 4. Aufl., V, 207.

***) Traité de Chimie org. II, 403.

Sulfocarbaminsäure	Allylsulfocarbaminsäure
$NH_2(CO)_2 . S\{_{H . S}$	$NH(C_6H_5)(CS)_2 . S\{_{H\ S}$

Nach der von mir dafür aufgestellten Formel wäre sie Schwefelcyanallyl, verbunden mit Schwefelwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_2N\\C_6H_5\end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S_2.$$

Ich erhielt die Verbindung früher durch Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Senföl, wo sie, neben Kohlensäure und dem ölartigen Körper $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$, nach der Gleichung

$$3\ \left.\begin{matrix}C_8H_5NS_2\\H_2O_2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C_8H_7NS_4\\C_{14}H_{14}N_2S_2O_2\\C_2O_4\end{matrix}\right.$$

entsteht. Aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung wird, nach Abscheidung des ölartigen Körpers und Neutralisiren mit Essigsäure, durch essigsaures Bleioxyd ein citrongelbes, leicht veränderliches Bleisalz gefällt, dessen Analyse zur Formel $C_8H_8NS_2 + \left.\begin{matrix}HS\\PbS\end{matrix}\right\}$ führte.

Es läfst sich, wie ich gefunden habe, mit Leichtigkeit die ganze Menge des Senföls in diese Sulfosäure überführen, wenn man dasselbe direct mit Auflösungen von Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen in Alkohol zusammenbringt. Die Analyse der nachstehend beschriebenen und in dieser Weise dargestellten Verbindungen zeigt, dafs die früher von mir aus dem Bleisalz abgeleitete Zusammensetzung die richtige ist.

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium:

$$C_8H_{10}N_2S_4 = \left.\begin{matrix}C_2N\\C_6H_5\end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\} S_2.$$

Tröpfelt man Senföl in eine gesättigte und farblose Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in starkem Alkohol, so verschwindet der Geruch des ersteren augenblicklich; die Flüssigkeit erhitzt sich stark und nach einigen

Augenblicken erstarrt sie zu einem Brei von farblosen Blättchen des obigen Salzes.

Zur Analyse wurde die im leeren Raum getrocknete Substanz verwendet.

I. 0,4463 gaben 0,520 Kohlensäure und 0,2768 Wasser.
0,617 „ 1,705 Platinsalmiak.
0,5252 „ 1,6403 schwefelsauren Baryt.

II. 0,4385 „ 0,5053 Kohlensäure und 0,2675 Wasser.
0,659 „ 2,069 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	31,70	31,36
Wasserstoff	6,90	6,77
Stickstoff	17,40	—
Schwefel	43,03	43,30
	99,03.	

Die obige Formel verlangt :

			in 100
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	32,00
10 „	Wasserstoff	10	6,66
2 „	Stickstoff	28	18,67
4 „	Schwefel	64	42,67
		150	100,00.

Das Salz ist nur wenig beständig; es zersetzt sich, ähnlich den folgenden Verbindungen, beim Aufbewahren.

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium :

$$C_8H_8NS_4K = \begin{matrix} C_2N \\ C_6H_8 \end{matrix}\Big\}S_2 + \begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\Big\}S_2.$$

Eine alkoholische oder auch eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, die man so lange mit Senföl versetzt hat, als der Geruch des letzteren noch verschwindet, liefert beim langsamen Verdunsten im leeren Raum und bei nicht zu unbeträchtlichen Mengen grofse

rhombische Tafeln von oft zollgrofsem Durchmesser; beim rascheren Verdampfen bilden sich nadelförmige Krystalle. Sie sind in der Flüssigkeit durchsichtig und farblos; an der Luft werden sie undurchsichtig, gelb, unter Verlust ihrer Form und ihrer vollkommenen Löslichkeit in Wasser, welches alsdann eine zähe schwefelgelbe Masse hinterläfst. Die wässerige Lösung des frisch bereiteten Salzes läfst sich erhitzen, ohne den Geruch nach Senföl zu entwickeln; versetzt man die erwärmte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so tritt unter Fällung von Schwefelsilber sogleich der Geruch des Senföls auf; ebenso entwickelt die trockene Verbindung beim Erhitzen Senföl.

Von dem lufttrockenen Salz gaben bei der Analyse 1,2630 Grm. 0,621 schwefelsaures Kali. Ferner lieferten 0,7825 Grm. 2,161 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

Kalium	22,50
Schwefel	38,09.

Die obige Formel verlangt :

8 Aeq.	Kohlenstoff	48	28,04
6 „	Wasserstoff	6	3,50
1 „	Stickstoff	14	8,18
4 „	Schwefel	64	37,38
1 „	Kalium	39,2	22,90
		171,2	100,00.

Senföl - Schwefelkalium :

a. $C_8H_5NS_2+2KS$.

Eine mit Senföl vermischte weingeistige Auflösung von Einfach-Schwefelkalium setzt, wenn letzteres in geringem Ueberschufs vorhanden ist, beim gelinden Verdunsten ein weifses, körniges Salz ab, welches beim Erhitzen, ohne seine Farbe zu ändern, Senföl entwickelt.

0,5563 Grm. dieses Salzes gaben 0,483 Grm. schwefelsaures Kali. Hieraus in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet $C_6H_5NS_4K_2$
Kalium	39,2	37,4.

b. $C_6H_5NS_2 + KS$.

Die Mutterlauge, aus der sich das vorhergehende Salz abgeschieden hat, liefert beim Stehen im leeren Raum über Schwefelsäure nadelförmige, kaum gelblich gefärbte Krystalle, welche sich dem vorigen Salz ähnlich verhalten, jedoch weniger Kalium enthalten.

I. 0,6270 gaben 0,356 schwefelsaures Kali.
II. 0,2684 „ 0,1494 „ „

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	$C_6H_5NS_2$, KS
Kalium	25,5	25,0	25,4.

Das Senföl vereinigt sich demnach nicht blofs mit Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen zu krystallisirbaren Salzen, sondern auch mit löslichen Einfach-Schwefelmetallen, und zwar, wie es nach der vorstehenden Analyse scheint, in verschiedenen Verhältnissen.

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium :

$$C_6H_5NS_2, \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}S_2 + 6\,HO.$$

Diese Verbindung erhält man leicht beim Vermischen einer warmen weingeistigen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium mit Senföl, so lange der Geruch des letzteren noch verschwindet. Sie scheidet sich in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen ab, die beim Erhitzen zuerst schmelzen und dann reichlich Senföl entwickeln. Das Salz enthält Krystallwasser und läfst sich so wenig wie die vorhergehenden ohne Zersetzung aufbewahren.

I. 0,730 gaben 0,6345 Kohlensäure und 0,391 Wasser.
0,394 gaben 0,133 schwefelsaures Natron.

II. 0,6385 gaben 0,216 schwefelsaures Natron.

Diefs entspricht :

		Theorie		Versuch I.	Versuch II.
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	23,90	23,70	—
12 „	Wasserstoff	12	5,73	5,93	—
1 „	Stickstoff	14	—	—	—
4 „	Schwefel	64	—	—	—
6 „	Sauerstoff	48	—	—	—
1 „	Natrium	23,1	11,10	11,00	11,4
		155,1.			

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium :

$$C_8H_5NS_2,\ \begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\Big\}S_2 + 4\,HO.$$

Dieses Salz entsteht beim Erwärmen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten und mit etwas Weingeist versetzten Schwefelbariumlösung mit Senföl, oder wenn man Barythydrat und Senföl in Wasser vertheilt und unter Zusatz von Weingeist Schwefelwasserstoff einleitet; es setzt sich auch aus der Mutterlauge des in Weingeist schwerer löslichen Salzes ab, dessen Analyse nachstehend gegeben ist und welches Einfach-Schwefelbarium enthält. — Das sehr leicht lösliche Salz bildet der Natriumverbindung ähnliche Krystallblättchen.

I. 0,464 eines nach dem ersteren Verfahren bereiteten Salzes gaben 0,2405 schwefelsauren Baryt.

II. 0,6465 eines Salzes, welches aus der Mutterlauge der durch Weingeist abgeschiedenen folgenden Bariumverbindung beim freiwilligen Verdunsten anschofs, lieferten 0,965 schwefelsauren Baryt.
0,4985 desselben Salzes gaben zur Schwefelbestimmung mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen 0,965 schwefelsauren Baryt.

0,6988 gaben 0,583 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

Diefs führt zur obigen Formel, welche verlangt :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	20,20	—	19,90
10 „	Wasserstoff	10	4,23	—	4,60
1 „	Stickstoff	14	—	—	—
4 „	Schwefel	64	27,05	—	26,5
4 „	Sauerstoff	32	—	—	—
1 „	Barium	68,6	29,00	30,4	30,44
		236,6.			

Senföl-Schwefelbarium :

$C_8H_5NS_2 + 2\,BaS + 2\,HO$.

Vermischt man gelbe, erwärmte Schwefelbariumlösung, so wie man sie durch Behandeln des rohen Schwefelbariums mit Wasser erhält, nach und nach mit Senföl, bis der Geruch des letzteren bleibend wird, und filtrirt, so erhält man beim Erkalten farblose oder schwach gelbliche Blättchen, die an der Luft zu einem weifsen Pulver zerfallen. Die nämliche Verbindung wird durch Weingeist ausgefällt. Das Salz riecht nach Senföl, schmilzt in der Wärme nicht und verglimmt beim stärkeren Erhitzen. Zur Analyse wurde das durch wiederholtes Pressen zwischen Papier getrocknete Salz angewendet.

I. 0,722 Grm. des aus der wässerigen Lösung krystallisirten Salzes gaben 0,6040 schwefelsauren Baryt.

II. 0,355 des durch Weingeist abgeschiedenen Salzes gaben 0,286 schwefelsauren Baryt, entsprechend :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	$C_8H_5NS_2$, 2 BaS, 2 HO
Barium	49,1	47,3	47,94.

Diese Verbindung scheint mit einem verschiedenen Wassergehalt krystallisiren zu können, sofern ein Salz einer

anderen Breitung 41,6 pC. Barium bei der Analyse gab, was der Formel $C_8H_5NS_2$, 2 BaS + 6 HO (berechnet 42,6 Ba) entsprechen würde.

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium.

Vermischt man Kalkmilch mit Senföl und, zur Lösung des letzteren, mit etwas Weingeist, so verschwindet beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Uebersättigung der Geruch vollkommen. Man erhält eine klare Lösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade die Calciumverbindung als schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Gallerte hinterläfst. Beim vollkommenen Trocknen zerfällt sie unter reichlicher Entwickelung von Senföl.

Ueber den Cumin-Alkohol;

von Dr. *C. Kraut* *).

Gerhardt und Cahours **) haben gezeigt, dafs das im Samen von Cuminum Cyminum enthaltene flüchtige Oel — im Handel unter dem Namen Römisch-Kümmelöl bekannt — ein Gemenge zweier Verbindungen ist, einer sauerstofffreien, des Cymens, und einer sauerstoffhaltigen, des Cuminols. Dieser letztere Körper ist dem Bittermandelöl homolog und steht in demselben Verhältnifs zur Cuminsäure, wie dieses zur Benzoësäure; das heifst er ist der Aldehyd der Cuminsäure.

Während das Cuminol durch schmelzendes Kalihydrat wenigstens gröfstentheils unter Wasserstoffentwickelung direct

*) Aus dessen Inaugural-Dissertation. Göttingen 1854.

**) Diese Annalen XXXVIII, 67.

in cuminsaures Kali übergeführt wird, zerfällt es in Berührung mit einer Lösung dieses Alkalis in neue Producte, die schon von Gerhardt und Cahours beobachtet, aber nicht näher studirt wurden.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Limpricht habe ich das Studium dieser Körper als einen Theil seiner über die Constitution der Aldehyde ausgeführten Untersuchungen unternommen.

Zur Trennung der beiden Bestandtheile des Römisch-Kümmelöls fand ich folgenden Weg zweckmäfsig.

Nachdem aus dem käuflichen Oel durch Destillation bis zu 200° C. alles Cymen nebst einem Theil des Cuminols entfernt war, wurde der Rückstand durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron in das krystallinische, in Salzlösungen unlösliche Doppelsalz von Cuminol- zweifach-schwefligsaurem Natron verwandelt, dieses durch Auspressen vollständig von der Mutterlauge befreit, in Wasser vertheilt, und durch Zusatz von kohlensaurem Natron und Destillation mit Wasserdämpfen das Cuminol rein erhalten. Aus dem abdestillirten Cymen entfernte ich das Cuminol durch Schütteln mit so verdünnten Lösungen von zweifach-schwefligsaurem Natron, dafs das gebildete Doppelsalz in Lösung blieb.

Das Cuminol erwärmt sich beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol merklich; erhält man die Mischung etwa eine Stunde lang im Sieden und dadurch, dafs man die gebildeten Dämpfe zurückfliefsen läfst, gleichmäfsig concentrirt, so enthält sie kein Cuminol mehr, dagegen, und zwar ohne dafs Wasserstoffentwickelung statt gefunden hat, eine grofse Menge cuminsaures Kali und zwei flüssige Verbindungen, Cymen und Cuminalkohol, die sich auf Zusatz von Wasser ölförmig abscheiden. Obgleich diese beiden Körper stets gleichzeitig

auftreten, glaube ich doch, auf später anzuführende Versuche und das analoge Verhalten des Benzoëalkohols gestützt, annehmen zu dürfen, dafs das Cymen nicht aus dem Cuminol, sondern durch Einwirkung des Kalis auf Cuminalkohol gebildet wird, und dafs demnach das folgende Schema die stattfindende Zersetzung des Cuminols ausdrückt:

$$2\,(C^{20}H^{12}O^2) + KO,\,HO = C^{20}H^{14}O^2 + C^{20}H^{11}O^3,\,KO$$

Cuminol. Cuminalkohol. Cuminsaures Kali.

Bei der Destillation des mit Wasser verdünnten Gemisches gingen mit den Wasserdämpfen der Cuminalkohol und das Cymen über; sie wurden von der Oberfläche des Destillats abgehoben, zur Entfernung etwa noch anhängenden Cuminols mit zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt, dann entwässert und endlich durch fractionirte Destillation getrennt. Der Cuminalkohol gab bei der Analyse folgende Resultate:

I.	0,218	Grm.	gaben	0,6365	CO^2	und 0,183	HO.
II.	0,292	„	„	0,8525	CO^2	„ 0,246	HO.
IIIa.	0,224	„	„	0,6535	CO^2	„ 0,1885	HO.
b.	0,1815	„	„	0,529	CO^2	„ 0,1535	HO.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	IIIa.	IIIb.
C^{20}	120	80,00	79,63	79,62	79,56	79,49
H^{14}	14	9,33	9,33	9,36	9,35	9,39
O^2	16	16,67	—	—	—	—
	150	100,00.				

Der Cuminalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem, angenehm aromatischem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack, die bei 243° C. ohne Zersetzung siedet und selbst bei längerer Berührung mit der Luft nicht sauer wird. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich in Aether und Alkohol in jedem Verhältnifs und bleibt unverändert beim Schütteln mit Lösungen zweifach-schwefligsaurer Alkalien.

Mit Kalium erwärmt bildet er unter Wasserstoffentwickelung eine feste, körnige Masse, die durch Wasser in Kali und Cuminalkohol zersetzt wird.

Starke Salpetersäure verwandelt ihn beim Erwärmen in Cuminsäure, ohne dafs gleichzeitig andere Säuren entstehen. Wahrscheinlich wird man bei Anwendung schwächerer Salpetersäure zuerst Cuminol erhalten.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt ihn ohne Bildung einer gepaarten Schwefelsäure in eine harzartige, in der Kälte spröde und zerreibliche Masse, die im siedenden Wasser halbflüssig wird.

Von den Verbindungen des Cuminalkohols, die den zusammengesetzten Aethern entsprechen, habe ich nur die benzoësaure untersucht. Ich erhielt sie durch Erwärmen des Cuminalkohols oder der Kaliumverbindung desselben mit Benzoylchlorid als eine butterartige, undeutlich krystallinische Masse, die nicht unzersetzt destillirbar war, durch Kalilauge schon in der Kälte zerlegt wurde und selbst beim Waschen mit Wasser dieses stets aufs Neue säuerte.

Ich habe angenommen, dafs die Entstehung des Cymens aus dem Cuminol ihren Grund in einer Einwirkung des Kalis auf den schon gebildeten Cuminalkohol habe. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dafs reiner Cuminalkohol beim anhaltenden Sieden mit weingeistiger Kalilösung aufs Neue zerfällt, und zwar nach dem Schema :

$$3\,(C^{20}H^{14}O^2) + KO,\,HO = C^{20}H^{11}O^5,\,KO + 2\,(C^{20}H^{14}) + 4\,(HO)$$

Cuminalkohol. Cuminsaures Kali. Cymen.

Das so gebildete Cymen ist identisch mit dem natürlich vorkommenden und siedet wie dieses bei 171½° C. Es gab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,1755 Grm. lieferten 0,573 CO^2 und 0,175 HO.
II. 0,375 „ „ 1,2235 CO^2 und 0,359 HO.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^{20}	120	89,56	88,91	88,92
H^{14}	14	10,44	11,01	10,62
	134	100,00.		

Die angegebene Zersetzung ist nicht von der Gegenwart des Weingeists abhängig, denn das Cymen bildet sich auch bei der Behandlung des Cuminols oder Cuminalkohols mit schmelzendem Kalihydrat, und zwar namentlich dann, wenn entweder das Kalihydrat nicht hinlänglich stark erhitzt ist, um das Cuminol bei der ersten Berührung sogleich zu oxydiren, oder wenn einzelne Partieen des geschmolzenen Salzes durch zu raschen Zusatz des Cuminols abgekühlt werden.

Vielleicht bedingen ähnliche Vorgänge das gleichzeitige Vorkommen des Cymens mit dem Cuminol in der lebenden Pflanze; wenigstens ist die Annahme, dafs ein Kohlenwasserstoff durch Zerfallen eines sauerstoffhaltigen Bestandtheils entstanden sey, besser durch Analogieen gestützt, als die einer directen Reduction oder Oxydation.

Aus dem Cymen, welches ich bei diesen Versuchen erhielt, stellte ich das bisher nicht bekannte *Dinitrocymen* dar.

Ich erhielt diesen Körper, indem ich in ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure Cymen vorsichtig eintröpfelte, auf ungefähr 50° erwärmte und 1 bis 2 Tage stehen liefs. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich ein braungefärbter, anfangs flüssiger, nach längerem Stehen fest und krystallinisch werdender Körper aus, ein Gemenge des Dinitrocymens und mehrerer anderer nicht krystallisirbarer Substanzen, die durch zu weit vorgeschrittene Einwirkung der Säuren entstanden waren. Aus der Lösung in siedendem Alkohol schieden sich beim Erkalten die nicht krystallisirbaren Körper ab, während

das Dinitrocymen erst beim Verdunsten herauskrystallisirte. Die Krystalle sind farblose, sehr schön irisirende, rhombische Tafeln, schmelzen bei 54° C., lösen sich in Aether und Alkohol, jedoch nicht in Wasser, und scheiden sich aus gesättigten Lösungen ölförmig ab. An der Luft erhitzt verpuffen sie und hinterlassen eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Folgendes sind die Resultate der Analyse :

I. 0,3165 Grm. einer Substanz, die noch etwas des ölartigen Körpers anhängend enthielt, gaben 0,605 CO^2 und 0,1505 HO.

II. 0,1315 Grm. gaben 0,2575 CO^2 und 0,0715 HO.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^{20}	120	53,57	52,13	53,39
H^{12}	12	5,36	5,28	6,04
2 NO^4	92	41,07	—	—
	224	100,00.		

Ueber das wahre Theobromin;

von Dr. *F. Keller* in Speyer.

Erhitzt man das aus den Cacaobohnen nach der Methode von Woskresensky gewonnene Theobromin sorgfältig zwischen zwei Uhrgläsern, so erhält man unter Abscheidung einer geringen Menge von Kohle ein blendend weifses Sublimat, welches ohne Veränderung aufs Neue umsublimirt werden kann. Es fragte sich, ob dieser Körper ein Zersetzungsproduct des Theobromins, oder ob die abgeschiedene Kohle von Unreinigkeiten herrühre, welche bei der Darstellung des Alkaloïds nach dieser Methode sich nicht ausschliefsen lassen.

Die zu diesem Behuf angestellten Elementaranalysen und Atomgewichtsbestimmungen gaben folgende Resultate :

0,260 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben
0,441 CO_2 = 0,120 C = 46,23 pC.
0,097 HO = 0,107 H = 4,73 pC.

0,180 Grm. gaben 0,306 CO_2 = 0,083 C = 46,33 pC.
0,080 HO = 0,0088 H = 4,88 pC.

0,186 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 0,911 Platinsalmiak = 0,0571 N = 30,69 pC.

Der Stickstoffgehalt wird hierbei ausschliefslich zur Ammoniakbildung verwendet, wie sich aus einer Vergleichung mit der Gewichtsmenge metallischen Platins ergab.

0,164 Grm. gaben 0,0812 Platinsalmiak = 0,0509 N = 31,03 pC.

Atomgewichtsbestimmung. — Die salzsaure Lösung des Sublimats schied mit Platinchlorid versetzt glänzende goldgelbe Prismen des monoklinometrischen Systems einfachster Form aus, welche über Schwefelsäure getrocknet zu einem feinen Staub zerfielen und bis 200° erwärmt kein Wasser mehr verloren.

0,681 Grm. gaben 0,174 metallisches Platin = 25,55 pC., entsprechend einem Aequivalent des Doppelsalzes von 386,2 und einem Atomgewicht der reinen Substanz von 180.

Stellen wir die gefundenen Zahlen mit den durch Rechnung ermittelten zusammen, so erhalten wir für das Sublimationsproduct :

	berechnet	gefunden	
C	46,66	46,23	46,33
H	4,44	4,73	4,88
N	31,11	31,03	30,69
O	17,79	—	—
	100,00		

was zu der Formel $C_7H_4N_2O_2$ führt, welche verdoppelt die seither angenommene des Theobromins darstellt.

Die bisherigen Analysen des Theobromins scheinen der in allen Lehrbüchern der Chemie sich findenden Angabe zufolge, dafs dieses Alkaloïd sich nicht unzersetzt erhitzen lasse, mit unreinem Theobromin angestellt, und nach dem richtig gefundenen Atomgewicht des Platindoppelsalzes, welches solche Unreinigkeiten ausschliefst, corrigirt worden zu seyn. Sämmtliches im Handel bezogenes Theobromin zeigte die Verkohlung mehr oder weniger; in einigen Fällen war das Sublimat, wahrscheinlich durch ein Zersetzungsproduct der Chinagerbsäure, prachtvoll roth gefärbt.

Das reine Theobromin sublimirt zwischen 290° und 295° C. und stellt glänzende mikroscopische Krystalle des rhombischen Systems dar, unter denen die Form $\infty \breve{P} 2 . P$ in keulenförmigen Aggregaten parallel der Hauptaxe am häufigsten zu beobachten war. Durch diese Eigenschaft, sich unzersetzt sublimiren zu lassen, stellt sich das Theobromin dem Caffeïn wieder um einen Schritt näher.

Der Geschmack des sublimirten Theobromins ist entschieden bitter und sehr verschieden von dem des noch nicht gereinigten.

Die meisten Salze des Theobromins besitzen die entschiedensten Krystallformen, insbesondere schön erscheint die Verbindung $\overset{+}{T}hNO^5 + AgONO^5$, worüber ich mir Näheres vorbehalte.

Ueber die Zusammensetzung der Grubengase von Bexbach;

von *Demselben.*

In den Steinkohlengruben von Bexbach in der bayrischen Rheinpfalz strömt das Grubengas in so bedeutender Menge und so constant aus einzelnen Wandlöchern abgebauter Stollen, dafs man es förmlich gefafst und zur Beleuchtung eines Stollens benutzt hat.

Da die Idee einer technischen Benutzung des Gases zur oberirdischen Beleuchtung oder Beheizung nicht ferne liegt, wurde eine Prüfung des Gases von Königlicher Stelle angeordnet. Da es sich hierbei zunächst um die Ermittlung des relativen Gehalts des Gases an Kohlenstoff und Wasserstoff handelte, wurde dasselbe, nachdem es durch mehre U förmige Röhren gegangen, die mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und Chlorcalcium enthielten, über glühendes Kupferoxyd geleitet und die Verbrennungsproducte in den bekannten Apparaten aufgefangen. Das an Ort und Stelle mittelst einer improvisirten pneumatischen Wanne aufgefangene Gas befand sich in gut verschlossenen Flaschen, welche vor der Analyse unter Wasser geöffnet und mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen wurden, dessen eine Glasröhre mit der Reihe von Trockenapparaten und dem Verbrennungsrohre, die andere heberartig mit einem Gefäfs voll Wasser in Verbindung stand. Durch einen mit dem Kaliapparate communicirenden Aspirator konnte ein gleichmäfsiger Gasstrom hergestellt werden, während in dem Mafse Wasser in die Gasflasche überstieg, als Gas aus derselben austrat.

Eine Analyse des Grubengases aus den benachbarten, unter ganz gleichen Verhältnissen im Betrieb befindlichen, Königl. Preufsischen Wellesweiler Stollen, von Prof. Bischoff

ausgeführt, giebt einen Gehalt von 6,05 pC. ölbildenden Gases darin an, was jedenfalls den technischen Werth des Gases erhöhen müfste.

Meine Analysen geben reines Sumpfgas, wie die Schärfe nachstehender Zahlen beweist.

I. $CO_2 = 0{,}695 = 0{,}189\ C = 75\ C$
$HO = 0{,}571 = 0{,}063\ H = 25\ H$
100.

II. $CO_2 = 0{,}851 = 0{,}232\ C = 75{,}08\ C$
$HO = 0{,}693 = 0{,}077\ H = 25{,}01\ H$
100,09.

Eine geringe Menge dem Gase beigemengter Kohlensäure wurde durch eine mit Kalilauge getränkten Bimsstein enthaltende, zwischen die Trockenröhren eingeschaltete U Röhre zurückgehalten.

Auf minder wesentliche Beimengungen, wie atmosphärische Luft und etwaiges überschüssiges Stickgas wurde nicht geprüft.

Die Angabe des Hrn. Prof. Bischoff scheint sonach auf einer durch die angewandte Methode bedingten Täuschung zu beruhen.

Ueber einige Verbindungen von Hydrargyräthyl und Hydrargyromethyl;

von *Adolph Strecker.*

Frankland*) hat vor einigen Jahren gezeigt, dafs Jodäthyl im directen Sonnenlicht in Jod und Aethyl zerfällt, welches letztere zum Theil eine secundäre Zerlegung in öl-

*) Diese Annalen LXXVII, 221.

bildendes Gas und Aethylwasserstoff erleidet. Das frei gewordene Jod scheint der Zersetzung eine gewisse Grenze zu setzen, während bei fortgesetzter Wegnahme des freien Jods durch Schütteln mit Quecksilber zuletzt sämmtliches Jodäthyl der Zersetzung unterliegt.

Ich habe mich dieser Zersetzung bedienen wollen um Aethyl darzustellen, und in dieser Absicht im Sommer 1852 Jodäthyl und Quecksilber in eine starke Glasröhre eingeschmolzen. Da wegen der Lage meines chemischen Laboratoriums nur die Abendsonne und auch diese nur kurze Zeit sich benutzen liefs, so fand die Einwirkung nur sehr langsam statt, weil die Röhre hauptsächlich dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt war. Unter diesen Verhältnissen wurde die Röhre nicht weiter beachtet, bis im Herbst desselben Jahres, wobei sie mit einer Menge farbloser glänzender Blättchen erfüllt erschien, zwischen welchen sich eine farblose Flüssigkeit eingeschlossen befand. Unmittelbar über dem Quecksilber hatte sich eine dicke Lage von gelbem Jodquecksilber abgesetzt. Diese unerwartete Erscheinung veranlafste mich, die Krystalle einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, welche mir zeigte, dafs dieselben die Jodverbindung eines aus Aethyl und Quecksilber in dem Verhältnifs $C_4H_5Hg_2$ zusammengesetzten Radicals darstellten. Es gelang mir, ferner das entsprechende Oxyd in Verbindung mit Salpetersäure darzustellen und daraus wieder die Chlorverbindung zu erhalten. Während ich mit der Untersuchung dieser Stoffe beschäftigt war und dieselbe auch auf Jodmethyl ausdehnte, ersah ich aus dem Märzheft (1853) dieser Annalen, dafs Frankland einen Theil dieser Verbindungen schon früher dargestellt und untersucht hatte. Frankland hat hiernach die Resultate seiner Untersuchung schon im Juni 1852 der *Royal Society* in London vorgetragen und die Fortsetzung derselben versprochen, weshalb ich, da die Erforschung dieser interessanten

Verbindungen nicht in bessere Hände, als die Frankland's, gelegt werden konnte, meine Versuche nicht weiter fortsetzte. Ich erlaube mir dagegen die folgenden Angaben als eine Bestätigung und theilweise eine Ergänzung der Resultate Frankland's mitzutheilen.

Jodhydrargyräthyl. — Frankland hat das Jodhydrargyromethyl und -Amyl dargestellt, es gelang ihm aber nicht die Aethylverbindung zu erhalten, obwohl die Aehnlichkeit in dem Verhalten der Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen in allen Beziehungen so grofs ist, dafs man mit Sicherheit die Existenz dieser entsprechenden Verbindung annehmen konnte. Die Ursache, wefshalb Frankland die Aethylverbindung nicht erhielt, liegt darin, dafs das Jodhydrargyräthyl durch das directe Sonnenlicht eine Zersetzung erleidet und daher unter den von Frankland eingehaltenen Umständen (die Glasröhren wurden meistens den durch einen parabolischen Hohlspiegel concentrirten Sonnenstrahlen ausgesetzt) sich nicht bilden konnte. Setzt man dagegen ein Gemenge von Jodäthyl und Quecksilber dem zerstreuten Tageslicht aus, so bildet sich nach Verlauf einiger Wochen eine ansehnliche Menge von farblosen Krystallen von Jodhydrargyräthyl, welche in einer Mischung von Alkohol und Aether beim Erwärmen sich lösen und beim Erkalten in feinen irisirenden Blättchen auskrystallisiren. Die Krystalle besitzen einen unangenehmen, sehr haftenden Geruch; sie sublimiren langsam bei 100°, schmelzen in höherer Temperatur und verflüchtigen sich selbst bei raschem Erhitzen ohne Zersetzung. Im Sonnenlicht färben sich die Krystalle erst gelb, dann roth und verwandeln sich in Jodquecksilber. In Wasser lösen sie sich kaum auf, aber in Alkohol sowie in Aether sind sie löslich, obwohl man beträchtliche Mengen dieser Lösungsmittel zum Umkrystallisiren verhältnifsmäfsig kleiner Quantitäten der Jodverbindung anwenden mufs. Kocht man sie mit Ammoniak

oder Kali, so lösen sie sich auf, und beim Erkalten krystallisirt wieder unverändertes Jodhydrargyräthyl. Bei der Anwendung von Kalilauge scheint indessen ein Theil eine Zersetzung zu erleiden, da eine kleine Menge von Jodkalium sich bildete. Versetzt man die alkoholische Lösung der Krystalle mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab und beim Verdunsten des Filtrats unter der Luftpumpe krystallisirt salpetersaures Hydrargyräthyloxyd in wasserhellen Prismen. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol; es besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder von Chloralkalimetallen scheidet die wässerige Lösung des salpetersauren Salzes farblose, perlmutterglänzende Blättchen von Chlorhydrargyräthyl ab, die in allen Beziehungen der Jodverbindung ähnlich sind.

Die Analyse des *Jodhydrargyräthyls* ergab :

0,5510 Grm. Substanz, mit chlorsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,1400 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser *).

0,299 Grm. Substanz gaben 0,1400 Grm. Jodsilber.

		Berechnet		Gefunden
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	6,7	6,9
5 „	Wasserstoff	5	1,4	1,8
2 „	Quecksilber	200	56,2	—
1 „	Jod	126,8	35,7	36,2
		355,8	100,0.	

Das *Chlorhydrargyräthyl* zeigte die entsprechende Zusammensetzung $C_4H_5Hg_2Cl$.

0,1390 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben 0,0755 Grm. Chlorsilber, entsprechend 13,4 pC. Chlor.

Obige Formel verlangt 13,4 pC. Chlor.

*) Es sublimirte etwas Jodquecksilber in die Chlorcalciumröhre.

Die Versuche zeigen daher, dafs die Verbindungen des Hydrargyräthyls der von Frankland für das Jodhydrargyromethyl gefundenen Formel $C_2H_3Hg_2J$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Ich habe noch das salpetersaure Hydrargyromethyloxyd dargestellt. Dasselbe wurde auf dieselbe Weise wie das homologe Aethylsalz in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Dieses Salz ist in Wasser äufserst leicht löslich, wenig in Alkohol. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Kalilauge oder Barytwasser entsteht keine Fällung; Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetalle schlagen Chlorhydrargyromethyl in perlmutterglänzenden Blättchen nieder.

Das lufttrockene salpetersaure Hydrargyromethyloxyd wurde analysirt.

0,9930 Grm. Substanz wurden mit Barytwasser versetzt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und der gelöst bleibende salpetersaure Baryt durch Schwefelsäure gefällt; der geglühte schwefelsaure Baryt wog 0,4050 Grm., entsprechend 18,9 pC. wasserfreier Salpetersäure. Diese Bestimmung kommt genau mit der Formel $C_2H_3Hg_2O, NO_5 + HO$ überein, welche in 100 Theilen 18,9 Th. wasserfreie Salpetersäure enthält, während der Formel $C_2H_3Hg_2O, NO_5$ 19,5 pC. Salpetersäure entspricht.

Ich habe Gründe, zu vermuthen, dafs die Radicale dieser Verbindungen $C_2H_3Hg_2$ und $C_4H_5Hg_2$ für sich darstellbar sind. Bei dem Oeffnen der Röhre, in welcher Jodäthyl und Quecksilber kurze Zeit dem directen Sonnenlicht und längere Zeit dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt gewesen war, entwich zuerst ein Gas mit grofser Heftigkeit, vermuthlich Aethyl und dessen Zersetzungsproducte, worauf eine langsame Gasentwickelung stattfand. Dieses Gas verdichtete sich beim Ein-

leiten in Wasser zu ölartigen Tropfen, die auf der Oberfläche des Wassers in Berührung mit Luft sich ausbreiteten und hierauf eine alkalische Reaction zeigten. Diese Erscheinung glaube ich dadurch erklären zu können, dafs das entweichende Gas Hydrargyräthyl war, welches sich an der Luft oxydirte und in Hydrargyräthyloxyd verwandelte.

Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Propionsäure und einige Salze derselben;

von *Demselben.*

Wenn man nach der Vorschrift von Bensch *) ein Gemenge von Wasser, Traubenzucker (durch Kochen von Rohrzucker mit Weinsäure erhalten), Kreide, saurer Milch und Käse einer Temperatur von etwa 30° einige Tage aussetzt, so erstarrt bekanntlich die ganze Masse zu einem dicken Brei von milchsaurem Kalk, und die abgepreſste Flüssigkeit enthält neben demselben Kalksalz eine geringe Menge von Mannit in Lösung. Ganz verschieden hiervon verhielt sich dieselbe Mischung, welche während des Winters in einem nur bei Tag geheizten Zimmer abwechselnd einer Temperatur von 20° bis etwa 0° ausgesetzt war. Die Verwandlung des Zuckers fand in diesem Falle nur sehr langsam statt, und erst nach Verlauf von 2 bis 3 Monaten schied sich milchsaurer Kalk in zusammenhängenden Krusten ab. Die Mutterlauge dieser Krystalle gab beim Eindampfen noch eine gewisse Menge von milchsaurem Kalk, hauptsächlich aber andere nadelförmige Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus

*) Diese Annalen LXXI, 174.

kochendem Alkohol als reiner *Mannit* sich auswiesen. Die Menge dieses Mannits war so bedeutend, dafs sie anscheinend der des milchsauren Kalks nicht viel nachstand, und die aus 10 Pfund Zucker durch Umkrystallisiren gewonnene Menge von reinem Mannit betrug etwa 1 Pfund. Da man in neuerer Zeit den Mannit statt der so wechselnd zusammengesetzten Manna als Abführungsmittel anzuwenden begonnen hat, so scheint es mir wahrscheinlich, dafs man sich dieser Gährung des Zuckers in Gegenwart von Kreide und Käse bei niederer Temperatur mit Vortheil zur Darstellung von Mannit wird bedienen können. Es würde hierbei zweckmäfsig seyn, den Kalk durch Schwefelsäure auszufällen, worauf der Mannit von der freien Milchsäure leicht durch Krystallisation getrennt werden kann.

Ich habe bei der Wiederholung dieser Gährungserscheinung stets dieselben Resultate erhalten. Eine weitere eigenthümliche Gährung erfolgt aber bei längerem Stehen derselben Masse. Ein mit einem solchen Gemenge von milchsaurem Kalk und Mannit gefüllter steinerner Topf blieb den ganzen Sommer hindurch in einem Locale stehen, dessen Temperatur 20 bis 22° nicht überstieg. Von Zeit zu Zeit wurde das verdunstete Wasser ersetzt; der abgeschiedene milchsaure Kalk löste sich nach und nach auf und beim Umrühren entwickelten sich beständig Gasblasen, welche nicht weiter untersucht wurden, weil ich vermuthete, dafs die Milchsäure sich wie gewöhnlich in Buttersäure verwandele, wobei bekanntlich ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoffgas entweicht. Während des darauf folgenden Winters (nachdem die Mischung etwa ein Jahr lang gestanden hatte) wurde die Lösung auf die Weise behandelt, welche Bensch zur Darstellung der Buttersäure vorschreibt. Der gelöste Kalk wurde durch kohlensaures Natron gefällt, das Filtrat eingeengt und mit Schwefelsäure versetzt. Es schied sich hierbei über den

Krystallen von schwefelsaurem Natron eine ölige Schicht aus, welche sich aber von der Buttersäure verschieden zeigte, da sie sich auf Zusatz einer verhältnifsmäfsig sehr kleinen Menge von Wasser auflöste und überhaupt nur in der syrupdicken Lösung des Natronsalzes auf Zusatz von viel Schwefelsäure sich zeigte. Die Säure bedurfte daher einer näheren Prüfung. In dieser Absicht wurde die ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und die Mischung destillirt. Die übergehende flüchtige Säure wurde auf die Weise behandelt, welche Liebig zur Trennung von Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure benutzt; sie wurde in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit kohlensaurem Kali neutralisirt, worauf die andere Hälfte zugesetzt und die Mischung der Destillation unterworfen wurde. Es ging hierbei eine stark saure Flüssigkeit über, auf welcher einzelne Oeltröpfchen, die sich als Valeriansäure auswiesen, schwammen. Die saure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der anfangs weifse Niederschlag schwärzte sich beim Kochen mit Wasser sehr bedeutend; beim Erkalten krystallisirten farblose feine Nädelchen, die abfiltrirt und ausgewaschen wurden. Dieses Silbersalz veränderte seine Farbe im Licht nicht bedeutend, schwärzte sich aber beim Erwärmen auf 50 bis 60°, noch mehr bei 100°. Bei stärkerem Erhitzen schmolz es sehr leicht und hinterliefs zusammenhängendes metallisches Silber. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des propionsauren Silberoxyds überein, und die Analyse zeigte endlich, dafs es auch die Zusammensetzung von fast reinem propionsaurem Silberoxyd besitzt.

0,2055 Grm. lufttrockenes Silbersalz hinterliefsen beim Verbrennen 0,1205 Grm. Silber oder 58,6 pC.

Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,7 pC. Silber. Das

analysirte Silbersalz enthielt wahrscheinlich eine kleine Menge Valeriansäure.

Der bei der Destillation von dem Kali zurückgehaltene Theil der Säure wurde zum Theil durch Schwefelsäure frei gemacht und die freie Säure durch Destillation für sich erhalten. Von der hierbei übergehenden farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit wurde in gleicher Weise, wie oben beschrieben, ein Silbersalz dargestellt. Es zeigten sich auch hierbei dieselben Erscheinungen, Schwärzung beim Kochen und abermalige Ausscheidung von metallischem Silber beim Erwärmen des farblosen Silbersalzes auf 100°. Das Silbersalz wurde im Vacuum getrocknet und analysirt.

0,5310 Grm. Silbersalz hinterliefsen 0,3178 Grm. Silber, oder 59,8 pC.

Diefs stimmt genau überein mit dem Silbergehalt des reinen propionsauren Silberoxyds AgO, $C_6H_5O_3$, welcher 59,7 pC. beträgt.

Neben einer geringen Menge von Valeriansäure (welche wahrscheinlich von dem zugesetzten Käse herrührt) bestand daher die durch Gährung gebildete flüchtige Säure gröfstentheils aus *Propionsäure*, was durch die in dem Folgenden zu beschreibenden Salze noch weiter erhärtet wird.

Der letzte, an Kali gebunden zurückbleibende Antheil der flüchtigen Säure wurde durch Schwefelsäure frei gemacht und durch Destillation für sich erhalten. Bei abermaligem Sättigen mit kohlensaurem Natron und Eindampfen zur Krystallisation schied sich zuerst essigsaures Natron in den characteristischen Krystallen mit 6 Aeq. Wasser aus, während in der Mutterlauge noch eine grofse Menge von propionsaurem Natron gelöst blieb, woraus durch Zusatz von Schwefelsäure die Propionsäure als ölige Schicht abgeschieden werden konnte.

Milchsäure und Mannit konnten in dem Rückstand von

der ersten Destillation mit Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden, so wenig wie irgend bemerkliche Mengen von Buttersäure sich vorfanden. Da die Milchsäure gewöhnlich in Buttersäure bei der Gährung verwandelt wird, so kann man annehmen, dafs die anfangs gebildete Buttersäure durch den Sauerstoff der Luft eine Oxydation erlitt und in Propionsäure und Essigsäure übergeführt wurde. Die schönen Versuche Kolbe's haben uns in der That gezeigt, dafs die fetten Säuren (z. B. Valeriansäure) durch Sauerstoff unter gewissen Umständen in Säuren derselben homologen Reihe, mit geringerem Aequivalent, verwandelt werden. Aus Buttersäure würde hiernach zuerst Propionsäure und hieraus Essigsäure entstehen können. Es ist aber anzunehmen, dafs auch der Mannit, welcher der Fäulnifs bekanntlich hartnäckig widersteht, gleichfalls zur Bildung der flüchtigen Säuren beigetragen hat, und seiner Zusammensetzung zufolge könnte er in Propionsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerfallen.

$$\underset{\text{Mannit.}}{C_{12}H_{14}O_{12}} = \underset{\text{Propionsäure.}}{C_6H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_4H_4O_4} + 2\,CO_2 + 4\,H$$

Ich beabsichtige diese Zersetzungen weiter zu untersuchen, um obige Andeutungen näher begründen zu können.

Die Propionsäure (Metacetonsäure), welche zuerst von Gottlieb durch Oxydation des Metacetons mit Chromsäure und durch Schmelzen von Zucker oder Mannit mit Kalihydrat dargestellt wurde, ist schon wiederholt als ein unter gewissen Umständen auftretendes Gährungsproduct angegeben worden. So ist die *Pseudoessigsäure*, welche Nöllner durch Gährung von rohem Weinstein erhielt, nach Dumas' Angaben identisch mit der durch Zerlegung des Cyanäthyls dargestellten Propionsäure, während Berzelius dieselbe für ein blofses Gemenge von Buttersäure und Essigsäure, Nicklès dagegen für eine chemische Verbindung dieser beiden Säuren angesehen hatte. Böhme giebt an, die Propionsäure durch

Gährung von Erbsen oder Linsen unter Wasser erhalten zu haben, und Keller erklärt die von ihm durch Gährung von Kleie und Lederabfällen erhaltene Säure für Propionsäure. Endlich hat How dieselbe Säure durch Gährung von Citronsäure erhalten.

Wenn man bedenkt, dafs die Zusammensetzung der Propionsäure und aller Salze derselben genau mit der Zusammensetzung eines Gemenges von Essigsäure und Buttersäure zu gleichen Aequivalenten übereinstimmt : $C_4H_4O_4 + C_8H_8O_4 = 2\ (C_6H_6O_4)$, so wird man Angaben über das Vorhandenseyn von Propionsäure nur mit grofser Vorsicht anzunehmen geneigt seyn, und durch die Analyse eines einzelnen Salzes, welches leicht zufällig Essigsäure und Buttersäure annähernd zu gleichen Aequivalenten enthalten konnte, den Beweis kaum für geliefert ansehen, wenn nicht weitere Versuche die Homogenität der Substanz darthun.

Die Beweise für die Bildung der Propionsäure bei der Fäulnifs von Hülsenfrüchten und von Kleie mit Lederabfällen gehören zu den leider nur zu häufigen Angaben, welche zwar richtig seyn mögen, ohne dafs sie jedoch für überzeugend angesehen werden können. Noch viel schwieriger ist es aber, die Unrichtigkeit derselben nachzuweisen.

Wiederholt man die Versuche und erhält andere Resultate [wie diefs von Forster*) bei der Gährung von Kleie mit Lederabfällen geschah], so läfst sich annehmen, dafs verschiedene Bedingungen statt fanden, und so werden denn die unerwiesenen Angaben in den Lehrbüchern als ein schädlicher Ballast mitgeschleppt. Bei dem aus Linsen dargestellten sogenannten propionsauren Baryt stimmen weder die Eigenschaften, noch die Zusammensetzung mit denen des propionsauren Baryts überein, und das daraus

*) Quarterly Journal of the Chem. Soc. of London. T. V, p. 18.

dargestellte Silbersalz besafs gleichfalls nicht genau die Zusammensetzung des propionsauren Silberoxyds. In gleicher Weise verhält es sich mit der aus Kleie dargestellten Säure; das Silbersalz wich in den Eigenschaften und hinsichtlich des Gehalts an Silber von dem propionsauren Silberoxyd ab, und das Barytsalz zeigte ebenso von dem propionsauren Baryt verschiedenes Verhalten. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs die dargestellten Salze nicht *reine* Propionsäure enthielten; es bleibt aber dahin gestellt, ob überhaupt Propionsäure vorhanden war.

Ich habe folgende propionsaure Salze dargestellt *), die in allen Beziehungen den Angaben von Dumas, Malaguti und Leblanc, sowie von Frankland und Kolbe entsprachen.

Propionsaures Kali. — Die destillirte Säure wurde mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt und die Lösung eingedampft. Der Rückstand krystallisirte beim Uebergiefsen mit absolutem Alkohol in farblosen Blättern; die alkoholische Lösung schied auf Zusatz von Aether perlglänzende Schuppen aus, die sich fettig anfühlten. Beim Erhitzen schmilzt das Salz ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse, ähnlich wie essigsaures Natron. Das Salz zerfliefst an der Luft und krystallisirt wieder, je nach dem Feuchtigkeitszustand derselben.

0,4565 Grm. bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,2840 Grm. kohlensaures Kali.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_5O_3$	65	57,9	—
KO	47,2	42,1	41,9
	112,2	100,0.	

*) Die Analysen wurden gröfstentheils von Hrn. Pharmaceut Lied ausgeführt.

Propionsaures Natron. — Dieses Salz krystallisirt sehr schwierig, so dafs man dasselbe nach Gottlieb's Vorschrift von dem essigsauren Natron dadurch trennen kann, dafs letzteres Salz aus der concentrirten Lösung in Krystallen sich abscheidet und das propionsaure Salz in der Mutterlauge bleibt. Ich habe die Propionsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die Lösung stark eingedampft, wobei sie zu einer talgartigen Masse beim Erkalten erstarrte. Die lufttrockene Substanz verlor bei 120° 16,6 pC. Wasser (1,626 Grm. verloren 0,272 Grm.), was 2 Aeq. Wasser entspricht (berechnet 15,8 pC.).

0,3675 Grm. bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,2053 Grm. kohlensaures Natron.

		Berechnet	Gefunden
$C_6H_5O_3$	65	67,7	—
NaO	31	32,3	32,7
	96	100,0	

Propionsaurer Baryt. — Neutralisirt man Propionsäure mit kohlensaurem Baryt und dampft die Lösung zur Krystallisation ein, so scheidet sich das Barytsalz in farblosen Prismen des rhombischen Systems ab. Dieselben sind von Provostaye *) gemessen worden und zeigten sich identisch bei dem aus Cyanäthyl und dem aus Butter-Essigsäure von Nicklès dargestellten Barytsalz. Auch die von mir dargestellten Krystalle besafsen dieselbe Krystallform, und es waren dabei die Flächen $\infty \breve{P} \infty$; $\breve{P} \infty$; ∞ P, sowie häufig O P deutlich ausgebildet. Das Salz ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, ziemlich löslich in kochendem Weingeist von 85 pC., woraus es beim Erkalten unverändert sich abscheidet. Es löst sich in 1,3 Theilen Wasser von 16° und die Lösung erstarrt beim Abdampfen im Wasserbad krystallinisch. Bei

*) Compt. rend. XXV, 782.

100° werden die Krystalle unter Verlust von Wasser undurchsichtig.

1,0710 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0655 Grm. Wasser, oder 6,1 pC.

0,5220 Grm. bei 100° getrocknetes Salz hinterliefsen beim Verbrennen 0,3645 Grm. kohlensauren Baryt.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_5O_3$	65	45,9	—
BaO	76,5	54,1	54,2
	141,5	100,0	
BaO, $C_6H_5O_3$	141,5	94,0	—
HO	9	6,0	6,1
	150,5	100,0.	

Wahrscheinlich ist dieses Salz dem essigsauren Baryt BaO, $C_4H_3O_3$ + HO isomorph.

Propionsaurer Kalk. — Beim Eindampfen der Lösung dieses Salzes scheidet es sich in fettglänzenden Krystallblättern ab, die an der Luft zu verwittern schienen. Das Salz ist in Alkohol nur wenig löslich.

1,0810 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0910 Grm. Wasser, oder 8,4 pC.

0,9135 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,6550 Grm. schwefelsauren Kalk.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_5O_3$	65	69,9	—
CaO	28	30,1	29,5
	93	100,0	
CaO, $C_6H_5O_3$	93	91,2	—
HO	9	8,8	8,4
	102	100,0.	

Das Silbersalz habe ich schon oben angeführt; das neutrale Bleisalz krystallisirte unter keinen Umständen, sondern trocknete an der Luft zu einer durchsichtigen, stark lichtbrechenden Masse ein (wie diefs Frankland und Kolbe

bei der aus Cyanäthyl dargestellten Propionsäure auch fanden). Versetzt man die concentrirte Lösung des Bleisalzes mit Ammoniak, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der beim Kochen sich löst und beim Erkalten in feinen Nadeln auskrystallisirt. Ein krystallinisches basisches Bleisalz erhält man noch durch Kochen von Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd, wobei es aus dem Filtrat leicht beim Eindampfen in der Wärme sich abscheidet, während es schwieriger beim Verdunsten unter der Luftpumpe in feinen Nadeln krystallisirt. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 120° nicht an Gewicht.

0,8720 Grm. des Bleisalzes gaben 0,359 Grm. Blei und 0,2925 Grm. Bleioxyd.

		Berechnet	Gefunden
$C_6H_5O_3$	65	22,5	—
2 PbO	223,2	77,5	77,9
	288,2	100,0.	

Das neutrale *Kupfersalz* krystallisirt in kleinen tiefgrünen Prismen, die 1 Aeq. Wasser enthalten. Das *Zinksalz* krystallisirt leicht beim Eindampfen der wässerigen Lösung von Zinkoxyd in Propionsäure in farblosen Blättern, die schon bei 100° einen Theil der Säure verlieren. Beide Salze entwickeln beim Erhitzen ein flüchtiges Metallsalz. Das *Magnesiasalz* konnte niemals in Krystallen erhalten werden, sondern hinterblieb beim Verdunsten an der Luft als eine durchsichtige, gesprungene Masse.

Die Angaben über die Salze der Pseudo-Essigsäure Nöllner's weichen in vielen Beziehungen von obigen ab; da nun einerseits Berzelius in Nöllner's Salzen Essigsäure nachgewiesen hat, andererseits aber Nicklès Propionsäure aus denselben Salzen erhielt, so scheint es mir wahrscheinlich, dafs dieselben Doppelverbindungen beider Säuren (zum Theil vielleicht Gemenge) enthielten. Wie Gottlieb

gezeigt hat, bildet das propionsaure Silberoxyd mit dem essigsauren Silberoxyd ein zu gleichen Aequivalenten zusammengesetztes Doppelsalz, und es läfst sich daher erwarten, dafs auch andere Salze beider Säuren entsprechende Verhältnisse zeigen werden. Berzelius glaubte zwar auch Buttersäure in der Pseudo-Essigsäure nachgewiesen zu haben; da er aber keine quantitativen Versuche anstellte und die der Buttersäure so ähnliche Propionsäure damals (1843) noch nicht entdeckt war, so darf man vielleicht eine Verwechselung dieser beiden Säuren annehmen, oder auch voraussetzen, dafs die drei Säuren Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure als Producte der Gährung des weinsauren Kalks auftraten.

Ueber die Oxydation des Ammoniaks im menschlichen Körper;

von *H. Bence Jones*.

In der letzten Ausgabe von Lehmann's Thierchemie, Bd. II, S. 363, findet sich ein sehr entschiedener Ausspruch gegen die Schlufsfolgerung, zu welcher ich auf Grund einiger Versuche gelangte, die in den Philosophical Transactions für 1851 beschrieben sind *).

Ich betrachtete es als bewiesen, dafs Ammoniak bei seinem Durchgang durch den menschlichen Organismus wenigstens theilweise zu salpetriger Säure werde. Lehmann wendet dagegen ein:

1) Das von mir angewendete Verfahren habe nothwendig eine Reaction ergeben müssen, welche der durch salpetrige

*) Vergl. diese Annalen LXXXII, 368.

Säure hervorgebrachten gleiche. (Lehmann's Worte sind: „Es wäre nun leicht einzusehen, dafs schweflige Säure, durch welche bekanntlich Jodwasserstoff zersetzt wird, in die Vorlage übergeht und so jene vermeintliche salpetersaure Reaction bedingt".)

2) Bei der Destillation des mit Salpetersäure versetzten Harns mit Phosphorsäure an der Stelle von Schwefelsäure könnte keine Spur einer blauen Färbung durch Stärkmehl und Jodkalium hervorgebracht werden. („Das nach Anwendung von Phosphorsäure erhaltene Destillat giebt aber auch jene vermeintliche salpetersaure Reaction nicht, ja selbst dann nicht, wenn dem Harn vorher absichtlich einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden waren".)

Ich hielt es für weniger angemessen, eine Entgegnung an Lehmann auf die Erinnerung zu beschränken, dafs, wie ich ausdrücklich angegeben, auch die Reactionen mit Indigo und mit schwefelsaurem Eisenoxydul angewendet worden waren und ebenso entschieden die Anwesenheit salpetriger Säure in dem Harn nachgewiesen hatten, als diefs mit Price's Reaction*) der Fall gewesen war, und dafs schweflige Säure bei diesen Reactionen unmöglich dieselbe Wirkung, wie salpetrige Säure, hervorgebracht haben konnte. Angemessener erschien es mir, die in Lehmann's Laboratorium über die Wirkung der schwefligen Säure und über den Einfluſs der Phosphorsäure, wenn diese bei der Destillation des Harns an der Stelle der Schwefelsäure angewendet wird, angestellten Versuche zu wiederholen. Ich war glücklich genug, Hrn. Malone's Beistand für die Fortsetzung dieser Versuche von Tag zu Tag zu gewinnen, welche durch Dr. Hofmann's Gefälligkeit in dem College of Chemistry angestellt werden konnten.

*) Vergl. diese Annalen LXXXII, 369.

1) Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Stärkmehl, Jodkalium und sehr verdünnte Salzsäure.

Es ist keineswegs eine bekannte Sache, dafs die schweflige Säure die Jodwasserstoffsäure zersetzt. Im Gegentheil sollte sie der Theorie nach kein Jod in Freiheit setzen, und der Erfahrung nach setzt sie nicht nur kein Jod in Freiheit, sondern sie verhindert sogar das Freiwerden des Jods und läfst die blaue Färbung nicht zu Stande kommen, wenn das Verfahren von Price angewendet wird und salpetrige Säure zugegen ist; und wenn schweflige Säure nach dem Auftreten der blauen Färbung zugesetzt wird, so verschwindet diese.

Reine schweflige Säure wurde bereitet; etwas Salpeter wurde geschmolzen, und eine verdünnte Lösung bereitet, welche bei der Prüfung nach Price's Verfahren (mit Stärkmehl, Jodkalium und sehr verdünnter Salzsäure) sogleich tief blaue Färbung gab; aber wenn die Salpeterlösung vorher mit viel oder wenig schwefliger Säure versetzt worden war, entstand gar keine blaue Färbung; und wenn, an der Stelle der Salpeterlösung, viel oder wenig schweflige Säure allein zugesetzt wurde, so liefs sich, Lehmann's Angabe entgegen, keine Zersetzung der Jodwasserstoffsäure wahrnehmen.

Wurde ein mit jodsaurem Kali verunreinigtes Jodkalium an der Stelle von reinem angewendet, so trat natürlich sogleich blaue Färbung auf. Ich kann nur vermuthen, dafs Lehmann auf diese Art die Reaction erhielt, welche er mit Unrecht der Einwirkung der schwefligen Säure auf Jodwasserstoff zuschrieb, wenn nicht in der That gar keine schweflige Säure zugegen und die Säure des Destillats unneutralisirt geblieben war. Doch hat Lehmann so gut Recht als Unrecht, wenn er sagt, dafs das Verfahren von Price zum Nachweis salpetriger Säure unsicher ist, falls schweflige Säure zugegen ist. Diefs ist allerdings der Fall, aber nicht, wie er meint, weil die schweflige Säure ebenso wirkt wie die

salpetrige Säure und Jod in Freiheit setzt, sondern defswegen, weil sie die gerade entgegengesetzte Wirkung ausübt und das Freiwerden von Jod hindert, selbst wenn salpetrige Säure in geringer Menge zugegen ist.

Es ist möglich, dafs bei der Destillation des Harns mit Schwefelsäure, wenn dieselbe allzu lange fortgesetzt wird, schweflige Säure entstehen und die Nachweisung von salpetriger Säure in dem Harn nach Price's Verfahren so verhindert werden kann. Auch können einzelne Portionen des Destillats mit den Wandungen der heifsen Retorte in Berührung kommen, so dafs die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf die organische Substanz zersetzt und schweflige Säure in geringer Menge gebildet werden kann. Die so entstandene schweflige Säure zersetzt aber nicht die Jodwasserstoffsäure, sondern läfst dieselbe sich wieder bilden, wenn nach Price's Verfahren Jod durch salpetrige Säure in Freiheit gesetzt worden ist.

2) Nach Lehmann's Angabe zeigte die Flüssigkeit, welche bei der Destillation von mit einigen Tropfen Salpetersäure versetztem Harn mit Phosphorsäure erhalten wurde, nach Price's Verfahren keine Reaction auf salpetrige Säure.

Folgende Versuche wurden mit aller Vorsicht angestellt.

Wasserfreie Phosphorsäure wurde dargestellt und zeigte sich bei der Prüfung frei von salpetriger Säure. Gesunder Harn wurde mit etwas reinem salpetersaurem Kali versetzt (1 Unze des ersteren mit 2 Grains des letzteren) und mit Phosphorsäure destillirt (10 Unzen Harn, 20 Grains salpetersaures Kali und 1 Unze wasserfreie Phosphorsäure). Nach der Concentration der neutralisirten Flüssigkeit liefs sich salpetrige Säure nach allen Verfahrungsweisen, namentlich mittelst Indigo, mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls und nach Price's Verfahren, nachweisen.

Bei einem zweiten Versuch, wo 5 Unzen Harn mit 5 Grains salpetersauren Kalis und ½ Unze wasserfreier Phosphorsäure destillirt wurden, liefs sich gleichfalls salpetrige Säure nach allen Verfahrungsweisen auffinden. Die Destillation war fortgesetzt worden, bis der Inhalt der Retorte zähe war.

Bei einem dritten Versuch wurden 3 Unzen Harn mit 1½ Grain salpetersaurem Kali und 3 Drachmen eisförmiger Phosphorsäure destillirt; das Destillat ergab nach dem Neutralisiren und Eindampfen keine Spur salpetriger Säure. Derselbe Harn gab bei Destillation mit eben so viel salpetersaurem Kali und 3 Drachmen Schwefelsäure ein Destillat, in welchem nach dem Neutralisiren und Eindampfen sich salpetrige Säure aufs Bestimmteste nachweisen liefs.

In meiner früheren Abhandlung zeigte ich, dafs bei Destillation mit Schwefelsäure, wenn nur $\frac{1}{10}$ Grain salpetersaures Kali dem Harn zugesetzt worden war, sich salpetrige Säure im Destillat nachweisen liefs.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Destillation mit Schwefelsäure der mit Phosphorsäure vorzuziehen ist; aber selbst bei Anwendung der letzteren Säure läfst sich die salpetrige Säure nachweisen, wenn Ein Grain salpetersaures Kali Einer Unze Harn zugesetzt war.

Ich versuchte dann, ob salpetrige Säure in dem Harn nachzuweisen sey, welcher, nach dem Einnehmen eines Ammoniaksalzes gelassen, mit Phosphorsäure an der Stelle von Schwefelsäure destillirt worden war.

Zwei Drachmen Salmiak wurden in sieben Unzen destillirten Wassers eingenommen. Der Harn wurde während der darauf folgenden sechs Stunden gesammelt. Zwölf Unzen von diesem Harn wurden mit Einer Unze wasserfreier Phosphorsäure destillirt. In dem Destillat liefs sich nach dem Con-

centriren nach dem Verfahren von Price keine salpetrige Säure nachweisen.

Derselbe Versuch wurde noch einmal wiederholt, ohne besseres Resultat.

Bei einem andern Versuch wurde Schwefelsäure, 6 Drachmen auf 12 Unzen Harn, an der Stelle der Phosphorsäure angewendet. Das Destillat gab mit Chlorbarium einen sehr schwachen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag; eine Spur Schwefelsäure war also in die Vorlage übergegangen. Das Destillat wurde mit reinem kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und eingedampft; salpetrige Säure liefs sich in ihm sofort, mittelst Indigo und schwefelsauren Eisenoxyduls ebensowohl als nach Price's Verfahren, nachweisen. Ein Theil des Destillats, welche der Luft ausgesetzt blieb, zeigte am anderen Tage nicht mehr die Eigenschaft, Jod frei zu machen. Diefs rührte her vom Uebergang der salpetrigen Säure in Salpetersäure.

Reines salpetersaures Kali giebt mit Stärkmehl, Jodkalium und verdünnter Salzsäure keine Färbung, aber nach dem Schmelzen bewirkt es sofort das Freiwerden von Jod. Die Lösung des geschmolzenen salpetersauren Kalis verliert diese Eigenschaft beim Stehen an der Luft, erhält sie aber wieder, wenn sie zur Trockne abgedampft und der Rückstand geschmolzen und wieder gelöst wird.

Bei einem anderen Versuche wurden sechs Unzen Harn, die vor dem Einnehmen von Salmiak gelassen worden waren, mit einer halben Unze Schwefelsäure destillirt; das Destillat war sehr sauer und gab mit Chlorbarium einen schwachen Niederschlag; es wurde schwach alkalisch gemacht, bis auf einen kleinen Rückstand eingedampft, und in ihm liefs sich keine salpetrige Säure nachweisen. Zwei Drachmen Salmiak wurden dann in sieben Unzen destillirten Wassers eingenommen, und acht Unzen des Harns, welcher in den folgenden vier Stunden

gelassen wurde, mit einer halben Unze Schwefelsäure destillirt. Das Uebergehende wurde fractionirt aufgefangen; die erste Portion ergab bei der Prüfung nach Price's Verfahren keine Färbung, sie enthielt eine geringe Spur schwefliger Säure. Die zweite Portion reagirte stark sauer; sie wurde schwach alkalisch gemacht, bis beinahe zur Trockne eingedampft und liefs nun ganz bestimmt die Anwesenheit von salpetriger Säure erkennen, sowohl nach Price's Verfahren als auch durch Entfärbung von Indigotinctur.

Es liefs sich also vor dem Einnehmen des Ammoniaksalzes salpetrige Säure in dem Harn nicht entdecken, während nach demselben die Anwesenheit von salpetriger Säure sich sowohl durch das Verfahren von Price als auch durch die Reaction auf Indigo nachweisen liefs.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor:

1) dafs bei der Prüfung auf salpetrige Säure nach Price's Verfahren schweflige Säure gerade die entgegengesetzte Wirkung hervorbringt, als salpetrige Säure, und sogar das Abscheiden von Jod aus Jodwasserstoffsäure durch salpetrige Säure verhindert;

2) dafs Phosphorsäure bei der Destillation mit Harn, welcher salpetersaures Kali enthält, salpetrige Säure frei macht, obgleich bei Anwendung der Phosphorsäure sich die salpetrige Säure nicht so leicht nachweisen läfst, als bei Anwendung der Schwefelsäure.

Die Versuche, welche Herr Jaffé*) in Lehmann's Laboratorium anstellte, beweisen also keineswegs in der Art, wie diefs Lehmann annahm, dafs Price's Verfahren zur Prüfung auf salpetrige Säure unzulässig ist; und bei der Wiederholung einiger meiner früheren Versuche komme ich noch immer zu der Schlufsfolgerung, es lasse sich nach dem

*) Journ. f. pract Chemie LIX, 238.

Einnehmen von Ammoniak Salpetersäure im Harn auffinden, aber die Menge, die sich nachweisen läfst, sey so klein, dafs die empfindlichste Methode zur Auffindung derselben anzuwenden ist. Diefs beweist indefs Nichts dagegen, dafs eine viel gröfsere Menge bei dem Verfahren, die Säure aus dem Harn abzuscheiden, verloren gehen kann.

Mafsanalytische Bestimmung des Kupfers; von *Carl Mohr* in Coblenz.

Zu den vielen bereits bekannten mafsanalytischen Bestimmungsarten des Kupfers möge die folgende, die in einzelnen Fällen sehr bequem ist, noch hinzutreten.

Die bekannte Thatsache, dafs Kupferoxydsalze von metallischem Eisen gefällt werden und dieses in Oxydul übergeht, liegt dem Verfahren zu Grunde. Die Menge des Eisenoxydulsalzes wird durch übermangansaures Kali bestimmt.

Man bringt das gelöste Kupfersalz mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa ½ reinem Kochsalz in ein mit einem eingeriebenen Stöpsel gut schliefsendes Glas und dazu eine Anzahl weicher Eisendrähte. Es tritt sogleich die Reduction ein, die durch eine gelinde Wärme von 25 bis 30 Graden R. beschleunigt wird. In dem Mafse, als die Ausscheidung des Kupfers vor sich geht, wird die Oberfläche der Reduction gröfser, so dafs in einer Zeit von 1 bis 2 Stunden alles Kupfer metallisch ausgeschieden ist. Es läfst sich alsdann durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Spur Kupfer nachweisen. — Es ist dabei folgendes zu beachten. Die Lösung darf nicht zu sauer seyn, indem alsdann sich neben der Reduction noch Eisen auflöst. Auch ist es gut, keine zu starke

Wärme einwirken zu lassen, indem dadurch ein basisches Eisenoxydsalz als ein flockiger Niederschlag sich ausscheidet, der auf Chamäleon ohne Wirkung ist. — Nach vollendeter Reduction, was man an der hellen Farbe der Flüssigkeit erkennt, hat man an der Stelle des Kupferoxydsalzes ein Eisenoxydulsalz, nach der Formel $CuO + SO_3 + Fe = FeO + SO_3 + Cu$. Es folgt jetzt die Titrirung mit übermangansaurem Kali. Man verdünnt die Flüssigkeit zu 300 oder 500 Cubikcentimeter mit dem ausgeschiedenen pulverigen Kupfer, von der man 50 CC. mit der Pipette herauszieht und mit Chamäleon titrirt. Dadurch ist es möglich, mehrere Controlanalysen mit derselben Flüssigkeit zu machen, um ein richtigeres Resultat zu erhalten. Das Cementkupfer setzt sich leicht ab und wird von der Pipette nicht aufgesogen. Die geringe Menge Kochsalz und die freie Säure befördern durch vermehrte Leitungsfähigkeit die Zersetzung.

Es mögen hier einige Analysen folgen :

1,120 Grm. krystallisirter Kupfervitriol wurden so behandelt. 50 CC. von der zu 300 CC. verdünnten Flüssigkeit forderten 5 CC. Chamäleon, also die ganze Menge 30 CC. Die Stärke des Chamäleons war für $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen zu 60 CC. gefunden worden.

Man berechnet nun erst das metallische Eisen, welches den 30 CC. entspricht, welches hier einleuchtend 0,25 Grm. ist, und es verhält sich das Atomgewicht des metallischen Eisens zu dem des krystallisirten Kupfervitriols wie 0,25 : x, also $x = \frac{0{,}25 \times 125}{28} = 1{,}116$ Grm. Wir haben also diese Zahl statt der angewandten gefunden.

1 Grm. Kupfervitriol verbrauchte 28,2 CC. Chamäleon, von dem 29,9 CC. = $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen waren. Man erhält 1,004 Grm. statt 1 Grm.

1,4627 Grm. Kupfervitriol brauchten 44,1 CC. Chamäleon,

von dem 33,5 CC. = ½ Grm. Eisen waren. Es ergiebt diefs 1,468 Grm.

Reiner Rothkupferdraht wurde derselben Behandlung unterworfen. In der salpetersauren Lösung wurde die Salpetersäure durch Kochen mit Salzsäure zerstört und um ein Bedeutendes eingedampft. Der Ueberschufs an Säure wurde durch kohlensaures Natron bis zur geringen sauren Reaction abgestumpft, wodurch zugleich die nöthige Menge Kochsalz gebildet wurde.

0,5 Grm. Kupferdraht verbrauchten 58,8 CC. Chamäleon, von dem 33,5 CC. = ½ Grm. Eisen waren; 0,5001 statt 0,5.

0,5 Grm. desselben Drahtes gaben bei der Wiederholung 0,501 Grm.

Die Analyse des Messings geschieht nach derselben Art, indem das Zink in keiner Weise störend einwirkt.

1) 0,6625 Grm. Messingdraht wurden in Arbeit genommen. Auf die ganze Flüssigkeit wurden nach der Reduction 49,8 CC. Chamäleon gebraucht (0,25 Grm. Fe = 30 CC. Chamäleon). Danach berechnet sich der Kupfergehalt des Messings zu 71,52 pC.

2) 0,9632 Grm. desselben Drahtes gaben einen Procentgehalt von 71,30 Kupfer.

Indem ich es versuchte, dasselbe Verfahren auf andere Legirungen anzuwenden, kam ich zu der Ueberzeugung, dafs die dabei vorzunehmenden Operationen das ganze Verfahren sehr umständlich und zeitraubend machten, was gerade bei Titriranalysen ein wohl zu beachtender Punkt ist. Es ist nämlich nöthig, die schweren Metalloxyde auf analytischem Wege zu trennen und nachher durch Eindampfen der Lösung und Zusatz von Salzsäure die Salpetersäure zu zerstören.

Diejenigen Metalle, die in chemischer Beziehung dem Eisen sehr nahe stehen, wie Zink, Nickel, Mangan, haben nicht den geringsten Einfluſs auf die Reduction und können

als Oxyde neben dem Kupferoxyd in Lösung seyn. Nur das Eisen selbst, wenn es als Oxyd vorhanden ist, übt einen entschiedenen Nachtheil aus und macht die Analyse nach diesem Verfahren unausführbar.

Ich hatte bei dieser Bestimmung die Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dafs das ausgeschiedene Cementkupfer allmälig von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure zu einem Kupferoxydsalz auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure aufgelöst wird. Ausgewaschenes Cementkupfer wurde mit viel destillirtem Wasser versetzt und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Nach zehn Minuten zeigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff schon eine deutliche Reaction auf Kupfer, und nach einer Stunde machte das durch Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelkupfer die Flüssigkeit undurchsichtig. Es lag nun der Gedanke nahe, dafs bei der Oxydation sich auch schweflige Säure gebildet habe, und dieselbe ward auch durch das empfindliche Löwenthal'sche Reagens (Dingl. Journ. CXXX, 398) in der That aufgefunden. Wahrscheinlich hat diese Erscheinung in der grofsen Oberfläche des metallischen Kupfers ihren Grund.

Kerl (Dingl. Journ. CXXXI, 234) hat eine gewichtsanalytische Bestimmung des Kupfers angegeben, welche darauf beruht, dafs das durch metallisches Eisen ausgeschiedene Kupfer dem Gewichte nach bestimmt wird. Dieselbe hat den Vorzug, dafs sie auf eine gröfsere Reihe von Verbindungen und Legirungen anwendbar ist, aber in dem schwierigen Trennen des metallischen Kupfers vom Eisen und in der grofsen Oxydirbarkeit desselben einen nicht geringen Nachtheil.

Wenn gleich das angegebene Verfahren ein beschränktes Terrain hat und den anderen vortrefflichen Methoden von Schwarz und der von Streng nicht überall an die Seite gestellt werden kann, so glaube ich doch, dafs es in

einzelnen Fällen, wie z. B. bei der Analyse des Messings und Neusilbers, wegen seiner Einfachheit und Genauigkeit Anwendung finden kann.

Ueber das Kino;

von *Hermann Eifsfeldt.*

(Aus dem Laboratorium des Prof. Zwenger in Marburg.)

Das Kino soll nach den Pharmacognosten der eingetrocknete Saft von mehreren zum Theil unbekannten, zum Theil wesentlich verschiedenen Pflanzen seyn. Die Kinosorten des Handels sind in Bezug auf das Aeufsere so verschieden, dafs sich Guibourt*) sogar veranlafst sah, achtzehn Sorten namentlich aufzuführen. Bei uns in Deutschland kommen hauptsächlich zwei Sorten in dem Handel vor; nämlich:

1) Kino malabricum seu amboinense, von Pterocarpus marsupium (Papilionaceae) nach Royle abstammend, welches schwarzbraunrothe glänzende Körner darstellt, die sich unvollständig in Wasser und Alkohol lösen, und

2) Kino bengalense, Buteagummi, welches von Butea frondosa (Papilionaceae) gewonnen wird und sich von dem vorigen durch ein helleres Pulver und fast völlige Löslichkeit in Wasser und Weingeist unterscheidet.

Beim Behandeln des malabrischen Kino mit Aether und Verdunsten des ätherischen Auszuges erhielt ich Krystallnadeln von schwach angenehmem Geruch, welche sich leicht in Wasser lösten, mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen

*) Guibourt, histoire des drogues simples. Tom. III, pag. 394.

Niederschlag gaben und in verdünnter Lösung mit Eisenchlorid eine rein grüne Farbe ohne Fällung erzeugten. Dieselben Krystalle wurden auf dem Umwege erhalten, dafs ein wässeriger Auszug des Kino mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft und mit Aether behandelt wurde. Aus drei Mengen des malabrischen Kinos, welche aus verschiedenen Quellen bezogen waren, habe ich diesen Körper erhalten, doch in so geringer Quantität, dafs keine weitere Untersuchung damit ausgeführt werden konnte. Da derselbe nur mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes sublimirte und ein Sublimat in weifsen Krystallen lieferte, welches dieselben Reactionen zeigte, so unterwarf ich eine Partie Kino in einer Retorte der trockenen Destillation, wodurch ich aufser den gewöhnlichen empyreumatischen Producten eine klare wässerige Flüssigkeit erhielt, welche stark nach Kreosot roch. Diese wurde durch Filtration vom brenzlichen Oele getrennt und bei gelinder Temperatur eingedampft. Häufig ist eine zweite Filtration nöthig, da sich während des Abdampfens schwarzbraune Häute abscheiden. Nach ziemlicher Concentration überliefs ich die Flüssigkeit sich selbst, wonach sie zu einer schwarzen krystallinischen Masse erstarrte. Diese ward in einem ähnlichen Apparat, wie Mohr ihn zur Bereitung der Benzoësäure empfohlen hat, der Sublimation bei gelinder Wärme unterworfen. Der Apparat bestand aus einer Glasschale, über welche fein durchlöchertes Fliefspapier und ein Trichter von starkem Cartonpapier geklebt waren. Nachdem sich in dem oberen Theile der Schale keine farblosen Tropfen mehr bildeten, trennte ich nach dem Erkalten den Papiertrichter ab, den ich ganz mit leichten farblosen blätterigen Krystallen angefüllt fand, die sich meistens nicht mehr an der Luft färbten, indem das brenzliche Oel von dem Papier aufgenommen

worden war. Veränderten sich die Krystalle, so wurden sie nochmals sublimirt, wonach sie sich auch nach längerem Liegen an der Luft unverändert erhielten. Um die Krystalle von dem anhängenden Wasser zu befreien, wurden sie zwischen Fliefspapier gepreſst und über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet.

Das Sublimat bildet meistens farblose, sehr glänzende dünne Blättchen, welche häufig federartig an einer Hauptaxe gruppirt sind, mitunter auch rhombische Prismen. Diese lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, und krystallisiren daraus nach dem Verdunsten in prismatischen Nadeln. Sie sind geschmacklos und riechen schwach angenehm; der Geruch tritt namentlich beim Lösen in Wasser hervor. Völlig trocken schmelzen sie bei 111 bis 112° C. und erstarren sogleich einige Grade unter dieser Temperatur krystallinisch, verdunsten indessen schon bei gewöhnlicher Temperatur, wovon ich mich durch die gleichmäfsige Abnahme an Gewicht wie durch den krystallinischen Anflug in dem oberen Theile der Glocke der Luftpumpe überzeugte. Eine Partie von ungefähr 0,5 Grm. verlor während 10 Tagen in je 24 Stunden 1 Milligramm.

Salpetersäure oxydirt die Krystalle zu Oxalsäure.

Alkalien lösen sie unter baldiger Bräunung. — Eisenchlorid giebt in verdünnter Lösung eine rein grüne Farbe ohne Niederschlag, in concentrirter bildet sich zugleich ein schwarzer Niederschlag. Setzt man der grünen Lösung Ammoniak hinzu, so wird die Farbe in ein schönes Dunkelroth umgewandelt, ohne dafs Eisenoxyd gefällt wird.

Schwefelsaures Eisenoxydul bildet eine grüne Farbe, welche weniger intensiv ist, als die mit Eisenchlorid; später entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd bildet einen weifsen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst.

Essigsaures Kupferoxyd hat zuerst keine Einwirkung, später entsteht eine schwarze Fällung, die sogleich eintritt, wenn man etwas Ammoniak zusetzt.

Salpetersaures Silberoxyd wird theilweise reducirt, ebenso Gold- und Platinchlorid.

I. 0,1685 Grm. der geschmolzenen Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,402 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

II. 0,2815 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,67 Grm. Kohlensäure und 0,14 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 :

	I.	II.
Kohlenstoff	65,06	64,91
Wasserstoff	5,86	5,52
Sauerstoff	29,08	29,57
	100,00	100,00.

Die Resultate entsprechen der Formel $C_6H_8O_2$:

			in 100 :
6 Aeq.	Kohlenstoff	36	65,45
3 „	Wasserstoff	3	5,45
2 „	Sauerstoff	16	29,09
		55	99,99.

Die Substanz Nr. I war aus malabrischem Kino, die Nr. II aus Buteakino bereitet.

Der bei Luftzutritt veränderliche Niederschlag, welcher mit essigsaurem Bleioxyd erhalten wird, bleibt weifs, wenn er sehr rasch ausgewaschen, zwischen Fliefspapier gepreſst und eingewickelt, schnell auf dem Wasserbade getrocknet wird.

Der bei 100° getrocknete Bleiniederschlag lieferte folgende Resultate :

I. 0,8606 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7245 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.

0,5525 Grm. hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,165 Grm. Bleioxyd und 0,208 Grm. Blei. Diefs ist gleich 70,40 pC. Bleioxyd.

II. 0,633 Grm. gaben 0,5165 Grm. Kohlensäure und 0,079 Grm. Wasser.

0,574 Grm. hinterliefsen 0,219 Grm. Bleioxyd und 0,17 Grm. Blei, welches gleich ist 70,03 pC. Bleioxyd.

III. 0,8186 Grm. gaben 0,672 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

0,9085 Grm. hinterliefsen 0,296 Grm. Bleioxyd und 0,32 Grm. Blei. Diefs entspricht 70,44 pC. Bleioxyd.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich als die Formel der Bleiverbindung $C_9H_2O + PbO$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet in 100	Gefunden I.	II.	III.
Kohlenstoff	22,83	22,96	22,25	22,38
Wasserstoff	1,27	1,33	1,38	1,42
Sauerstoff	5,07	5,31	6,34	5,76
Bleioxyd	70,83	70,40	70,03	70,44
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die unter Nr. I angeführten Zahlen wurden erhalten mit der aus malabrischem Kino dargestellten Bleiverbindung, die unter Nr. II und III mit einer solchen, welche aus Buteakino bereitet war.

Aus dem angeführten Verhalten gegen Reagentien wie aus den Analysen ergiebt sich auf das Bestimmteste, dafs die Substanz nichts anderes ist, als „Brenzcatechin".

Wie ich oben anführte, ist in dem malabrischen Kino Brenzcatechin gebildet enthalten, das Buteakino dagegen enthält es nicht, liefert es indefs durch trockene Destillation. Es läfst sich daraus ziemlich sicher schliefsen, dafs eine hohe Temperatur bei der Bereitung des malabrischen Kino angewendet wird.

Was die Kinogerbsäure betrifft, die man als eigenthümliche Gerbsäure gewöhnlich in den Lehrbüchern anführt, so ist es mir auf keine Weise gelungen, dieselbe rein darzustellen. Ich habe deren Darstellung nicht allein nach der Methode von Berzelius mittelst Schwefelsäure, sondern auch nach der von Gerding mittelst Leim, jedoch ohne genügendes Resultat versucht. Durch partielle Fällung mit essigsaurem Bleioxyd erhielt ich zwar einen ganz weifsen Niederschlag, dieser aber veränderte sich so leicht, dafs ich nach dem Auswaschen und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff ein braunes Filtrat erhielt, welches eingedampft einen Rückstand gab, der ganz dem gewöhnlichen Kino glich. Die Zersetzung, welche die Kinogerbsäure wahrscheinlich schon bei der Bereitung namentlich des malabrischen Kino erfahren hat, ist wohl die Ursache, dafs es schwerlich gelingen wird, reine Kinogerbsäure daraus darzustellen. Leicht möglich ist es, dafs die unbekannte Kinogerbsäure mit der eben so wenig bekannten Catechugerbsäure identisch ist.

Wagner *) hat durch trockene Destillation der Moringerbsäure ein Sublimat erhalten, welches er „Brenzmoringerbsäure" genannt hat. Er erklärte diese nach den Resultaten der Analyse und den Reactionen für identisch mit dem Brenzcatechin, und wollte die Differenzen, welche er damals selbst gefunden hatte, in einer späteren Arbeit „zum Verschwinden bringen". Er hat später **) vergleichende Analysen des Brenzcatechins und der Brenzmoringerbsäure ausgeführt, die Differenzen im Schmelzpunkt, so wie in der Zusammensetzung der Bleiverbindung sind aber trotzdem nicht aufgeklärt worden. Er fand, dafs die Brenzmoringerbsäure bei 100° C., das Brenzcatechin bei 110 bis 115° C. schmelze;

*) Journ. f. pract. Chem. LII, 449.

**) Ebendaselbst LV, 65.

ferner hat er eine Analyse des sogenannten brenzmoringerbsauren Bleioxyds gar nicht ausgeführt, und die mitgetheilten Bleibestimmungen differiren mit der Berechnung um 1 bis 2 pC. Aus diesem Grunde wurde ich durch Hrn. Prof. Zwenger veranlafst, diese Angaben einer genaueren Prüfung zu unterwerfen.

Da mir keine Ablagerungen von roher Moringerbsäure, die sich in der Markhöhle des Gelbholzes finden, zu Gebote standen, habe ich die Brenzmoringerbsäure in folgender Weise dargestellt. Das zur Trockne eingedampfte wässerige Extract des Gelbholzes wurde der trockenen Destillation unterworfen, sodann das nach Ammoniak riechende Destillat mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der ausgewaschene Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat bei gelinder Temperatur verdunstet; die erhaltene Krystallmasse ward in dem oben beschriebenen Apparat sublimirt. Das Sublimat zeigte allerdings auch den Schmelzpunkt von ungefähr 100° C., jedoch nach Entfernung des anhängenden Wassers durch Pressen zwischen Fliefspapier und Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe habe ich von verschiedenen Partieen stets den Schmelzpunkt bei 111 bis 112° C. liegend gefunden.

Die Bleiverbindung, welche ich daraus unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln rein weifs und unverändert erhalten habe, lieferte folgende Resultate:

0,458 Grm. der bei 100° getrockneten Bleiverbindung gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,383 Grm. Kohlensäure und 0,0555 Grm. Wasser.

0,6125 Grm. hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,1885 Grm. Bleioxyd und 0,2255 Grm. Blei, entsprechend 70,43 pC. Bleioxyd.

Hieraus ergiebt sich die Formel des brenzcatechinsauren Bleioxyds $C_6H_2O + PbO$ nach folgender Zusammenstellung:

	Berechnet	Gefunden	Wagner
Kohlenstoff	22,83	22,80	—
Wasserstoff	1,27	1,34	—
Sauerstoff	5,07	5,43	—
Bleioxyd	70,83	70,43	69,5 bis 68,7
	100,00	100,00.	

Die Reactionen des Sublimats stimmten genau mit denen des Brenzcatechins überein, so zwar, dafs nach den vorliegenden Resultaten es nunmehr unzweifelhaft feststeht, dafs die sogenannte Brenzmoringerbsäure wirklich „Brenzcatechin" ist.

Um den Schmelzpunkt des Brenzcatechins aus Kino mit dem aus Catechu zu vergleichen, habe ich das von Professor Zwenger aus gelber Catechu (deren Stammpflanze Nauclea gambir ist) dargestellte, so wie das eigens von mir zu diesem Zwecke aus brauner Catechu (welche von Acacia catechu abstammt) bereitete Brenzcatechin auf ihren Schmelzpunkt geprüft und ihn ganz gleich mit dem des Brenzcatechins aus Kino (111 bis 112° C.) gefunden. Es ist bemerkenswerth, dafs das Brenzcatechin aus Catechu weit schwieriger zu bereiten ist, als aus Kino, indem jenem hartnäckig brenzliches Oel anhängt, welches erst durch mehrfach wiederholte Sublimation entfernt werden kann.

Professor Zwenger hat in seiner Abhandlung über Catechin *) zwar den Schmelzpunkt des Brenzcatechins zu 126° C. angegeben, es hat sich aber herausgestellt, dafs diese Angabe auf einem Druck- oder Schreibfehler beruht, indem in dessen Notizenbuche, das ich einzusehen Gelegenheit hatte, der Schmelzpunkt bei 116° C. angeführt ist.

Wagner hat das Brenzcatechin „Phensäure", später „Oxyphensäure" genannt und die Formel dafür verdoppelt, und zwar aus gar keinem andern Grunde, als dafs es dann

*) Diese Annalen XXXVII, 320.

bei dieser Formel als Phenyloxydhydrat + 2 O angesehen werden könnte.

Zum Schlusse erwähne ich noch, dafs ich aus einigen andern eisengrünenden Gerbstoffen, welche z. B. die Wurzeln von Krameria triandra, Tormentilla erecta, Polygonum bistorta enthalten, durch trockene Destillation zum Theil Krystalle, zum Theil die Reactionen von Brenzcatechin erhalten habe, wodurch es sehr wahrscheinlich wird, dafs alle eisengrünenden Gerbstoffe Brenzcatechin bei höherer Temperatur liefern. In einer zweiten Abhandlung werde ich die analytischen Resultate dieser Untersuchungen mittheilen.

Ueber das Phillyrin;

von *C. Bertagnini.*

(Briefliche Mittheilung.)

Ich theile Ihnen einige Resultate mit, welche ich bei der Untersuchung des krystallinischen Bestandtheils der Rinde der *Phillyrea*, welcher als *Phillyrin* *) bezeichnet wurde, erhalten habe.

Herr Piria, welcher eine kleine Menge Phillyrin besafs, hat es mir mitgetheilt und mich aufgefordert es zu untersuchen. Da ich nach einigen vorläufigen Versuchen sah, dafs diese Untersuchung zu interessanten Resultaten führte, suchte ich jene Substanz in gröfserer Menge darzustellen. Ich erhielt sie in der Art, dafs ich das Decoct der Rinde der *Phillyrea* mit Bleioxyd oder mit Kalk behandelte und die Flüssigkeit angemessen abdampfte, aus welcher sich dann nach einiger Zeit das Phillyrin krystallinisch ausschied.

*) Vergl. diese Annalen XXIV, 242. D. R.

Das reine Phillyrin ist fast geschmacklos; es löst sich sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether. Seine Lösungen werden durch die von Metallsalzen nicht gefällt. Das Ammoniak und die fixen Alkalien wirken auf das Phillyrin nicht ein, aber die Mineralsäuren zersetzen dasselbe mit Leichtigkeit. Läfst man das Phillyrin mit verdünnter Salzsäure sieden, so erhält man eine sich in Tröpfchen abscheidende harzartige Substanz und eine Flüssigkeit, welche mit der Trommer'schen Probeflüssigkeit eine reichliche Ausscheidung von Kupferoxydul giebt. Da das Phillyrin und die daraus entstehende harzartige Substanz auf die erwähnte Probeflüssigkeit nicht einwirken, wurde ich zu der Ansicht geführt, dafs das Phillyrin eine zusammengesetztere Verbindung sey, von der Art wie das Amygdalin, das Salicin u. a., fähig wie diese, Zucker als eins seiner Zersetzungsproducte zu geben.

Behandelt man in der Hitze eine angemessene Menge Phillyrin mit verdünnter Salzsäure, bis das Ausscheiden harzartiger Substanz aufgehört hat, und dampft die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mittelst kohlensauren Bleioxyds ein, zieht den Abdampfrückstand mit Alkohol aus und verdampft die alkoholische Lösung im Wasserbade, so erhält man in der That einen süfsen Syrup, welcher nach einigen Wochen zu einer warzenförmigen krystallinischen Masse von allen Eigenschaften des Traubenzuckers wird.

Ich suchte sofort auch die Zersetzung des Phillyrins mittelst Synaptase einzuleiten, aber dieses wirkt auf das erstere nicht ein.

Um sicher zu seyn, dafs die mit dem Zucker im Phillyrin verbundene Substanz nicht durch die Einwirkung der Salzsäure verändert ausgeschieden worden sey — wie diefs bei der Zersetzung des Salicins der Fall ist —, unterwarf ich das Phillyrin der Milchsäuregährung und überzeugte mich,

dafs es derselben wirklich fähig ist, indem es dabei einerseits die gewöhnlichen Producte der Milchsäuregährung des Zuckers giebt, andererseits die andere oben erwähnte Substanz, welche sich auf diese Art leicht rein erhalten läfst. Die letztere, welche ich *Phillygenin* nenne, wird durch Säuren nicht merklich verändert und ist vollkommen identisch mit der harzartigen Substanz, welche ich bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf das Phillyrin, doch nicht im ganz reinen Zustand, erhalten hatte. Das reine Phillygenin krystallisirt leicht und bildet eine rein weifse, perlglänzende Masse. Es löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es roth gefärbt.

Die Analysen des Phillyrins und der verschiedenen Producte, welche sich von demselben ableiten, lassen mich für ersteres als die wahrscheinlichste Formel $C_{54}H_{34}O_{22} + 3$ aq. annehmen, welche folgende Procentgehalte der Bestandtheile verlangt, verglichen mit den bei der Analyse des krystallisirten Phillyrins gefundenen :

		gefunden			
	berechnet	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	57,75	57,88	57,66	57,72	57,82
Wasserstoff	6,63	6,63	6,72	6,82	6,73
Sauerstoff	35,62	35,49	35,62	35,46	35,45
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die drei Aequivalente Krystallisationswasser entweichen schon bei 50 bis 60°, und bei 100° ist die Substanz ganz wasserfrei. Der Gewichtsverlust des Phillyrins beim Trocknen ergab sich zu 4,7 pC.; es berechnen sich 4,8 pC. Das wasserfreie Phillyrin ist somit $C_{54}H_{34}O_{22}$.

Das Phillygenin ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{42}H_{24}O_{12}$ entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	67,74	67,83	67,60
Wasserstoff	6,45	6,69	6,66
Sauerstoff	25,81	25,48	25,74
	100,00	100,00	100,00.

Versucht man, das Phillygenin noch weiter auszutrocknen, so verliert es nicht merklich an Gewicht, so dafs die angegebene Formel als die des wasserfreien Phillygenins zu betrachten ist.

Da nun das Phillyrin bei seiner Zersetzung nur Traubenzucker und Phillygenin giebt, mufs man meiner Ansicht nach annehmen, dafs seine Constitution der des Salicins ganz entsprechend ist und dafs es durch das Zusammentreten zweier Atomgruppen, unter Elimination von 2 Aequivalenten Wasser, gebildet wird, wie folgende Gleichung verdeutlicht :

$$\underset{\text{Phillygenin.}}{C_{42}H_{24}O_{12}} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}} = \underset{\text{Wasserfr. Phillyrin.}}{C_{54}H_{34}O_{22}} + 2\,HO.$$

Diese Gleichung ist derjenigen ganz ähnlich, welche die Constitution des Salicins ausdrückt :

$$\underset{\text{Saligenin.}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}} = \underset{\text{Salicin.}}{C_{26}H_{18}O_{14}} + 2\,HO.$$

Vergleicht man die Formeln des Phillygenins und des Saligenins, so erkennt man noch eine sehr merkwürdige Beziehung, welche zwischen ihnen stattfindet. Das Phillygenin ist nämlich polymer mit dem Saligenin, indem seine Formel gerade das Dreifache von der der letzteren Substanz ist :

$$\underset{\text{3 Aeq. Saligenin.}}{3\,C_{14}H_6O_4} = \underset{\text{1 Aeq. Phillygenin.}}{C_{42}H_{24}O_{12}}$$

Das Phillyrin wird bei Einwirkung von Chlor oder Brom zu chlor- oder bromhaltigen Derivaten, welche in Nadeln krystallisiren und weniger löslich sind als das Phillyrin. Sie haben eine ähnliche Constitution, wie das letztere, und werden durch dieselben Agentien in entsprechender Weise

zersetzt. So z. B. habe ich festgestellt, dafs das Bromphillyrin unter dem Einflufs von Säuren oder der Milchsäuregährung sich gerade so wie das Phillyrin spaltet; es giebt Zucker oder Zersetzungsproducte desselben, und Bromphillygenin, welches in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Salpetersäure wirkt auf das Phillyrin je nach ihrer Concentration und der Temperatur verschieden ein. Bei Anwendung verdünnter Säuren erhält man in der Kälte eine aus gelben seideartigen Krystallen bestehende Masse. Bei Anwendung concentrirter Säure bildet sich ein anderes, in krystallinischen Körnern sich ausscheidendes Product. Wendet man endlich concentrirte und siedende Säure an, so entwickeln sich Kohlensäure und salpetrige Dämpfe, und in der Flüssigkeit ist Oxalsäure und ein gelbes, in glänzenden Blättchen krystallisirendes Product enthalten.

Mit der weiteren Untersuchung aller dieser Umwandlungen bin ich noch beschäftigt.

Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol; von *S. Cannizzaro.*

(Briefliche Mittheilung.)

Im Anschlufs an meine früheren Mittheilungen *) folgen hier noch einige Resultate, die ich bei weiterer Untersuchung des Benzoësäure-Alkohols erhalten habe; es ergiebt sich daraus die vollständige Analogie, welche zwischen dem Benzoësäure-Alkohol und den anderen Alkoholen herrscht, und es bleibt mir nur noch übrig, eine den gepaarten Aethersäuren entsprechende Säure damit darzustellen.

Das Fluorsilicium wirkt auf den Benzoësäure-Alkohol nicht ein; man kann den letzteren in einem Strom dieses Gases destilliren, ohne dafs er sich verändert.

*) Vergl. diese Annalen LXXXVIII, 129; XC, 252. D. R.

Das Fluorboron wirkt auf den Benzoësäure-Alkohol energisch ein; es findet Wärmeentwicklung statt, Bildung von Borsäure, flufssaurer Borsäure und einer harzartigen Substanz. Wird die letztere mit alkalischem Wasser, dann mit reinem Wasser, mit Alkohol und mit Aether gewaschen, bei 170° getrocknet, in Schwefelkohlenstoff oder in Chloroform gelöst, durch Verdunsten des Lösungsmittels wieder abgeschieden und geschmolzen, so stellt sie eine amorphe, durchscheinende, bernsteingelbe Substanz dar, welche sich in Wasser gar nicht, in Alkohol fast gar nicht, in Aether sehr wenig, in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform hingegen sehr leicht löst, in der Wärme weich wird und dann schmilzt, und bei noch höherer Temperatur sich zersetzt, indem sie feste und flüssige flüchtige Producte giebt und einen Rückstand von Kohle läfst. Sie ergab mir bei der Analyse 92,860 pC. Kohlenstoff und 6,817 pC. Wasserstoff. Diese gefundene Zusammensetzung entspricht ziemlich nahe der Formel $C_{14}H_6$, aber die physikalischen Eigenschaften zeigen, dafs die wahre Formel der Substanz ein Multiplum von $C_{14}H_6$ ist, wahrscheinlich $C_{28}H_{12}$, wonach dieselbe mit dem Stilben isomer wäre.

Man erhält eine harzartige Substanz von denselben Eigenschaften und wahrscheinlich auch derselben Zusammensetzung, indem man den Benzoësäure-Alkohol mit gewöhnlicher Schwefelsäure schüttelt, und indem man denselben mit Chlorzink, mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit geschmolzener Borsäure erhitzt.

Die geschmolzene Borsäure übt indefs auf den Benzoësäure-Alkohol zwei successive Einwirkungen aus: zwischen 100 und 120° verwandelt sie ihn in den entsprechenden Aether $C_{28}H_{14}O_2$, und bei einer höheren Temperatur wandelt sie den letzteren in die harzartige Substanz $C_{28}H_{12}$ um. — Die wasserfreie Phosphorsäure scheint gleichfalls diese zwei

successiven Einwirkungen auszuüben; doch gelang es mir bei Anwendung derselben nur, den harzartigen Kohlenwasserstoff darzustellen.

Den dem Benzoësäure-Alkohol entsprechenden Aether bereitet man in folgender Weise. Man rührt den Benzoësäure-Alkohol mit sehr fein gepulverter wasserfreier Borsäure zu einem Taige an, welchen man in einem verschlossenen Kolben während einiger Stunden in einem Oelbade auf 120 bis 125° erhitzt; das Gemenge erhärtet und färbt sich braun; man behandelt es mit siedendem Wasser und mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali, bis alle Borsäure aufgelöst ist; auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt dann ein grünlich-braunes Oel. Dieses wird der Destillation unterworfen; das unter 300° Uebergehende enthält noch unveränderten Benzoësäure-Alkohol; das zwischen 300 und 315° Uebergehende enthält den Aether des Benzoësäure-Alkohols. In der Retorte bleibt eine gewisse Menge des harzartigen Kohlenwasserstoffs, welche mit dem Aether des Benzoësäure-Alkohols getränkt ist. Versucht man, die letzten Portionen dieses Aethers durch weitere Steigerung der Temperatur abzudestilliren, so erhält man Zersetzungsproducte desselben. — Der Aether des Benzoësäure-Alkohols ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, welche unter gewissen Richtungen betrachtet eine schwache indigoblaue Färbung zeigt; diese Färbung zeigt sich auch an den Rändern des harzartigen Kohlenwasserstoffs, wenn derselbe mit dem Aether des Benzoësäure-Alkohols getränkt ist. Dieser Aether siedet bei 310 bis 315° und ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung :

I. 0,257 Substanz gaben 0,798 CO_2 und 0,170 HO.
II. 0,402 „ „ 1,244 „ „ 0,264 „
III. 0,319 „ „ 0,988 „ „ 0,207 „

Diese Resultate stimmen überein mit den von der Formel $C_{14}H_7O$ oder $C_{28}H_{14}O_2$ geforderten Zahlen :

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
Kohlenstoff	84,848	84,683	84,371	84,468
Wasserstoff	7,070	7,329	7,290	7,213.

Der Aether des Benzoësäure-Alkohols giebt mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäure eine harzartige Substanz, welche wahrscheinlich mit der aus dem Benzoësäure-Alkohol entstehenden identisch ist.

Wird der Aether des Benzoësäure-Alkohols in einer verschlossenen Röhre einige Grade über 315° erhitzt, so färbt er sich bernsteingelb; er enthält alsdann sehr wenig von der harzartigen Substanz, Bittermandelöl (welches sich mittelst zweifach-schwefligsauren Natrons trennen läfst), und ein leichtes Oel, welches den Geruch des Toluols besitzt und wie dieses in einer Kältemischung nicht erstarrt; ich besafs nicht genug Substanz, um die Analyse dieser ölartigen Substanz ausführen zu können, welche ich für Toluol $C_{14}H_8$ halte. Bei dieser Zersetzung wird keine gasförmige Substanz frei.

Es scheint somit, dafs die Einwirkung folgendermafsen vor sich gehe. Ein kleiner Theil des Aethers des Benzoësäure-Alkohols wird zu Wasser und dem Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{12}$ zersetzt ($C_{28}H_{14}O_2 = C_{28}H_{12} + 2\,HO$), der gröfsere Theil hingegen zu Benzoylwasserstoff und Toluol ($C_{28}H_{14}O_2 = C_{14}H_6O_2 + C_{14}H_8$). Diese Zersetzung wäre derjenigen analog, welche der 10fach gechlorte Aether aus der Aethylreihe durch die Hitze erleidet ($C_8Cl_{10}O_2 = C_4Cl_4O_2 + C_4Cl_6$). Vermuthlich zersetzt sich der Aether der Aethylreihe bei starker Erhitzung zu Aldehyd und Aethyl-Wasserstoff ($C_8H_{10}O_2 = C_4H_4O_2 + C_4H_6$). Liebig hat in seiner Abhandlung über die Oxydationsproducte des Alkohols die Resultate mitgetheilt, welche er hinsichtlich der Zersetzung des Aethers durch Hitze erhalten; er erhielt Aldehyd, Wasser, ölbildendes Gas

und Sumpfgas; das Volumen des ölbildenden Gases war beträchtlicher als das des Sumpfgases. Unter der Voraussetzung, dafs ein Theil des Aethers sich zu Wasser und zu ölbildendem Gas zersetze ($C_8H_{10}O_2 = 2\ C_4H_4 + 2\ HO$), ein anderer Theil zu Aldehyd und Aethyl-Wasserstoff, und dafs der Aethyl-Wasserstoff sich zu ölbildendem Gas und Sumpfgas zersetze — hätte man die Erklärung für den Ursprung der Producte, welche Liebig bei der Zersetzung des Aethers durch starke Hitze erhielt; und die Zersetzung des Aethers wäre dann mit der des 10fach gechlorten Substitutionsproducts desselben und mit der des Aethers des Benzoësäure-Alkohols vergleichbar.

Die Zersetzbarkeit des Aethers des Benzoësäure-Alkohols verhinderte mich, die Dampfdichte desselben zu bestimmen; ich werde später die für denselben angenommene Formel $C_{28}H_{14}O_2$ durch die Synthese, nach Williamson's Verfahren, zu bestätigen suchen und die von mir für Toluol gehaltene Flüssigkeit analysiren.

Galvanische Kette, in welche Eisenchlorid als Bestandtheil eingeht*);

von *H. Buff.*

Eisenchloridlösung ist, so weit bekannt, als flüssiger Leiter zur Bildung von galvanischen Ketten bisher noch nicht

*) Die Anwendung des Eisenchlorids, welches aus käuflichem Colcothar und Salzsäure so leicht und wohlfeil dargestellt werden kann, schien mir nach einigen Versuchen, die ich damit anstellte, die Salpetersäure in der Säule ersetzen zu können. Ich ersuchte meinen Freund, Hrn. Professor Dr. Buff, diesen Gegenstand näher untersuchen zu wollen, was er mit grofser Bereitwilligkeit und der ihm eigenen Gründlichkeit gethan hat. Das Eisenchlorid wird zurückgeführt in Eisenchlorür, welches als desinficirendes Mittel und für andere Zwecke kaum minder werthvoll als der Eisenvitriol ist. J. L.

benutzt worden. Gleichwohl berechtigte die Leichtigkeit, womit dieser zu sehr billigem Preise darstellbare Körper die Oxydirung des Wasserstoffs und der electropositiven Metalle befördert, zu der Vermuthung, dafs derselbe als Bestandtheil einer constanten electrischen Kette in sehr vortheilhafter Weise sich müsse verwerthen lassen. Einige gelegentliche Erfahrungen, welche Liebig gemacht hat, schienen diese Vermuthung zu bestätigen. Sie gaben die Veranlassung zu der folgenden Untersuchung, welche zum Zweck hatte, die Anwendbarkeit des Eisenchlorids zu galvanischen Combinationen einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Die ersten Versuche mit einem sehr reinen, fast neutralen Eisenchlorid, das ich der Gefälligkeit meines Collegen Will verdankte, entsprachen nicht der Erwartung, die man sich gebildet hatte. Ein gewöhnliches Kohlen-Zinkpaar war dahin abgeändert worden, dafs man die Salpetersäure wegliefs und durch Chloridlösung von Syrupconsistenz ersetzte. Um den Strom des so veränderten Electromotors zu messen, diente eine Tangentenbussole, deren einfacher Ring 200 Millimeter Durchmesser hatte. Ein Stromregulator war eingeschlossen, um Ströme von verschiedener Stärke erhalten zu können. Auch die schwächsten, welche noch eine sichtbare Einwirkung auf die Nadel hervorzubringen vermochten, zeigten keine Beständigkeit. Zugleich bedeckte sich die Kohle mit metallischem Eisen, vermengt mit Eisenoxyd.

Metallisches Eisen in Eisenchloridlösung getaucht, verwandelt dieselbe bekanntlich in Chlorür, indem es sich selbst auflöst. Dieſs geschah auch mit dem an der Kohle abgesetzten Eisen, wenn man es einige Zeit in der Lösung stehen liefs. Während des Vorgangs der electrischen Zersetzung fehlte hierzu offenbar die nöthige Zeit, die Kohle polarisirte sich mit dem Eisen und so konnte kein beständiger Strom zu Stande kommen.

Als die neutrale, gesättigte Chloridlösung der electrischen Zersetzung zwischen Platinstreifen unterworfen wurde, erhielt man an dem positiven Pole nur Chlor. Am negativen Pole erschien Eisen in harten krystallinischen Blättchen, begleitet von einer sehr spärlichen Entwickelung von Wasserstoffgas. Letztere verschwand an Platinplatten von gröfserer Ausdehnung.

Ein geringer Zusatz von Salzsäure zu der Lösung verhinderte vollständig das Auftreten von metallischem Eisen, selbst bei sehr bedeutender Stärke des durchgeleiteten Stroms. Wasserstoffgas blieb nur dann noch wahrnehmbar, wenn der negative Pol der bewegten Electricität eine verhältnifsmäfsig sehr kleine Oberfläche bot. Dagegen vermehrte sich die Wasserstoffentwickelung, sobald die Lösung durch Zusatz von Wasser stark verdünnt wurde.

In der concentrirten, salzsäurehaltigen Lösung wird, wie es scheint, das Eisenchlorid selbst nicht electrolysirt. Seine Gegenwart dient nur dazu, dem aus der Salzsäure abgeschiedenen Wasserstoff neues Chlor zuzuführen. So lange diefs mit hinlänglicher Schnelligkeit geschehen kann, wird kein Wasserstoffgas sichtbar, die negative Polfläche wird nicht polarisirt.

Gestützt auf diese Erfahrungen wurde dem Eisenchlorid in der nach der früheren Weise zusammengesetzten galvanischen Kette etwas Salzsäure zugesetzt, auf 100 Volumtheile Chloridlösung 4 bis 5 concentrirte Salzsäure. Es bedarf von der letzteren nur wenig, weil sie sich während des Vorgangs der Electrolyse immer wieder erneuert.

Die so eingerichtete Kette erzeugte einen Strom von befriedigender Beständigkeit, so lange die Ablenkung der Nadel nicht mehr als 14° betrug. Ströme von 18° zeigten, wenn man die Kette geschlossen liefs, schon nach kurzer Zeit eine geringe Abnahme. Bei noch stärkeren Strömen bis

zu 30 und 40° nahm die Unbeständigkeit stufenweise, wenn auch sehr langsam, zu. Offenbar fehlte es mehr und mehr an Zeit, um den an der Kohle sich ausscheidenden Wasserstoff eben so schnell, als er auftreten konnte, wieder in Salzsäure zu verwandeln; denn liefs man die Kette eine kurze Zeit geöffnet, so stellte sich die anfängliche Stromstärke regelmäfsig wieder her. Die Ablenkung von 14° blieb ganz unverändert, selbst als man die Kette länger als zwei Stunden geschlossen erhielt.

Ein Strom, der die Nadel um 45° abgelenkt hätte, würde erfahrungsmäfsig in 31 Secunden 1 Milligramm Wasserstoff ausgeschieden haben. Dieselbe Menge erfordert demnach bei 14° Ablenkung 124 Secunden. Die Beständigkeit des untersuchten electromotorischen Paares erstreckte sich also nur auf solche Ströme, deren chemisch zersetzende Kraft 1 Mgrm. Wasserstoff in 124 Secunden nicht übersteigt.

Begreiflicher Weise gilt diefs nur für die gewählten Abmessungen des Paares. Es waren die gewöhnlichen: Kohlencylinder von 5,7 Centimeter innerer Weite bei 13,5 Cent. Höhe, wovon jedoch nur 8,5 Cent. mit der Chloridlösung in Berührung kamen. Der Zinkcylinder von 9 Cent. Höhe und 4 Cent. Durchmesser tauchte in Schwefelsäure von 1,25 spec. Gew., deren Thonzelle die cylindrische Höhlung der Kohle fast ausfüllte. Bei gröfserem Umfange des Electromotors, hauptsächlich bei vergröfserter Berührungsfläche der Kohle mit der Flüssigkeit würde man, wie sich von selbst versteht, beständige Ströme von gröfserer Stärke erhalten können.

Ein noch günstigeres Resultat stellte sich heraus, als die Schwefelsäure in der Thonzelle mit concentrirter Kochsalzlösung vertauscht wurde. Die Beständigkeit erstreckte sich jetzt bis auf 22° Ablenkung (1 Mgrm. Wasserstoff in 77 Secunden), und das Zurückweichen der Nadel bei den höheren

Ablenkungen war geringer als im vorhergehenden Falle. Uebrigens zeigte sich an dem Kohlencylinder weder Eisenabsatz noch Gasentwickelung; selbst dann nicht, als die Kette durch einen kurzen dicken Kupferdraht unmittelbar geschlossen wurde. Ein feiner Platindraht erhielt sich in dauerndem Glühen.

Mit andern galvanischen Ketten verglichen steht die Eisenchloridkette, was Kraft und Beständigkeit anbelangt, unter der Bunsen'schen, übertrifft aber die Daniell'sche. Ohne die erstere ersetzen zu können, dürfte sie doch in den meisten Fällen der letzteren vorzuziehen seyn. Eine Daniell'sche Kette von gleicher Oberflächengröfse zeigte eine gleich gute Beständigkeit nicht über 12° Ablenkung hinaus. Dabei trat in der letzteren eine allmälige Vermischung der Flüssigkeiten durch Endosmose weit schneller ein und war von gröfseren Nachtheilen begleitet, als in der Eisenchloridkette. Denn das Zink in der Kupfervitriolkette bedeckt sich nach und nach mit Kupfer und verliert dadurch einen Theil seiner erregenden Kraft, während das in die Thonzelle der Chloridkette allmälig eindringende Eisenchlorid wohl auch zur Auflösung des Zinks beiträgt, aber keinen Niederschlag von Eisen auf der Oberfläche des Zinkcylinders herbeiführt, folglich die Wirksamkeit desselben unverändert läfst.

Um die electromotorische Kraft der Eisenchloridkette zu messen, habe ich eine Methode angewendet, welche sich mit grofser Leichtigkeit ausführen läfst, ohne darum weniger scharf zu seyn. Sie gründet sich auf den aus dem Ohm'schen Gesetze unmittelbar hervorgehenden Satz : dafs, wenn in electrischen Ketten, die mit ein und demselben sehr grofsen Leitungswiderstande behaftet sind, Aenderungen dieses Widerstandes auftreten, von solcher Kleinheit, dafs sie auf die Stromstärken keinen merklichen Einflufs äufsern können,

dafs dann diese Stromstärken den electromotorischen Kräften, welche sie erzeugen, unmittelbar proportional sind.

In diesen Annalen (LXXXVI, 1) habe ich eine Tangentenbussole mit langem Multiplicatorgewinde beschrieben, dessen sehr feiner Kupferdraht einen Leitungswiderstand besitzt, der durch einen Neusilberdraht von 28000 Meter Länge bei 1,5 Millimeter Dicke gemessen wird. Mit diesem an sich schon sehr grofsen Widerstande wurden durch Anreihen langer und dünner Drähte noch andere in Verbindung gebracht, die das 2,9fache bis 3,1fache des ersteren betrugen. Gegen diese Summe von Bewegungshindernissen ist der Leitungswiderstand eines constanten Elementes von gewöhnlicher Gröfse offenbar verschwindend, indem derselbe selten mehr als 1 bis 2 Meter Neusilberdraht ausmacht. Werden also verschiedene constante Elemente, alle von unbeträchtlichem Leitungswiderstande, nach einander durch jenen langen Draht und das damit verbundene Multiplicatorgewinde geschlossen, so darf man ohne Bedenken annehmen, dafs ihre electromotorischen Kräfte sich verhalten wie die Stärken der Ströme, welche sie in Bewegung setzen und durch welche die Nadel der Tangentenbussole abgelenkt wird.

In der oben citirten Abhandlung ist angegeben, unter welchen Bedingungen und innerhalb welcher Gränzen die Tangenten der Ablenkungsbögen als befriedigende Ausdrücke der Stromstärken genommen werden dürfen. Die so gefundenen Zahlenwerthe sind jedoch nur dann hinlänglich genau vergleichbar, wenn sie sich auf gleichzeitige oder doch nahe gleichzeitige Beobachtungen beziehen. Denn die Intensität der Kraft, durch welche die abgelenkte Galvanometernadel in ihre Ruhelage zurückgerufen wird, ist gewissen Schwankungen unterworfen, deren störender Einfluſs die Gränzen der bei dieser Art Messungen erreichbaren Genauigkeit häufig überschreitet. Diese Schwankungen scheinen nur zum

geringeren Theile von den Aenderungen des Erdmagnetismus, so wie von der veränderlichen Elasticität des Coconfadens, an dem die Nadel hängt, zum gröfseren Theile dagegen von solchen magnetischen Einwirkungen abhängig zu seyn, die in einem Gebäude, das nicht eigens zum Zwecke magnetischer Untersuchungen errichtet ist, sich weder vermeiden noch ganz beherrschen lassen. Ich glaube, die von denselben abhängigen Störungen dadurch umgangen zu haben, dafs ich alle Messungen electromotorischer Kräfte auf die Kraft eines constanten Elementes von besonderer Einrichtung bezog, das, wie in einer früheren Abhandlung (in diesen Annalen LXXXV, 1) bewiesen wurde, Monate hindurch eine absolute Beständigkeit behauptet.

Um den Nutzen dieses Verfahrens deutlicher zu zeigen, folgen hier zunächst einige Versuche, die, in der Absicht die Kraft der Bunsen'schen Kohlenkette mit derjenigen des vorher erwähnten constanten Elementes zu vergleichen, an vier verschiedenen Tagen im Laufe des Monats Februar 1853 ausgeführt worden sind.

Die Einwirkungen eines Zink-Kohlenelementes auf die Nadel sind mit β, diejenigen des constanten Elementes, dessen Kraft als Mafseinheit dienen sollte, mit α bezeichnet. Jeder Werth von α und β ist das Mittel von zweien durch denselben Strom bewirkten Ablenkungen, die eine östlich, die andere westlich vom Nullpunkte. Die in derselben Horizontallinie stehenden Zahlen beziehen sich auf Beobachtungen, welche in der Zeit unmittelbar auf einander folgten.

	β	α	β	α	$K = \frac{\text{tng } \beta}{\text{tng } \alpha}$
1	64°,45	49°,05	64°,45	49°,03	1,8159
2	64 ,60	49 ,175	64 ,55	49 ,175	1,8175
3	64 ,20	48 ,75	64 ,25		1,8160
4	64 ,85	49 ,50	64 ,85	49 ,55	1,8175
					1,8167.

Der Kohlencylinder bei diesen vier Versuchen war immer derselbe geblieben, aber der Apparat jedesmal frisch zusammengesetzt worden. Die Kraft blieb, wie man sieht, unverändert. Aus dem unmittelbaren Ergebnisse der Ablenkungen hätte man gleichwohl auf kleine Schwankungen schliefsen können. Diese Schwankungen trafen aber gleichmäfsig die beiden constanten Paare und beruhten folglich auf äufseren Einflüssen.

Auf dieselbe Weise erhielt man für ein Daniell'sches Paar:

α	β	α	β	$K = \frac{\text{tng } \beta}{\text{tng } \alpha}$
49°,1	49°,7	49°,15	49°,65	1,0201

für ein anderes und bei verändertem Leitungswiderstande des langen Drahts:

50°,1	50°,975	50°,1	1,0316.

Die Untersuchung des Eisenchloridelementes (wenig Salzsäurezusatz, Schwefelsäure in der Thonzelle) führte zu folgenden Resultaten:

	α	β	α	K
1	50°,1	58°,3	50°,1	1,3538
2	50 ,3	58 ,5	50 ,35	1,3536.

Als der Chloridlösung Salzsäure in gröfserer Menge zugesetzt wurde, sank die electromotorische Kraft des Elementes auf

$$K = 1{,}3250.$$

Endlich erhielt man bei Eisenchlorid mit wenig Salzsäure, Kochsalzlösung in der Thonzelle:

$$K = 1{,}3958.$$

Dieser constante galvanische Apparat steht also hinsichtlich seiner Wirksamkeit fast genau in der Mitte zwischen der constanten Kohlenkette und constanten Kupferkette. Vor der letzteren hat er den Vorzug gröfserer Kraft und Beständigkeit, während er mit ihr die Annehmlichkeit gemein hat, ohne belästigende Dünste auszuhauchen, in geschlossenen Räumen verwendet werden zu können.

Vorläufige Notiz über zwei homologe Glucoside; von *W. Mayer* in München.

Im LXXXIII. Band dieser Annalen habe ich meine Arbeit über das Harz aus den Rhizomen von Convolvulus Schiedeanus Zucc., das Jalappaharz aus sog. knolliger Wurzel, mitgetheilt. Im Anschufs an dieselbe wurde das Harz aus den Rhizomen von Ipomoea orizabensis Pell., das Jalappaharz aus sog. stengliger Wurzel, einer ausführlichen Untersuchung unterworfen, da die Vermuthung nahe lag, es möge auch dieses Harz im Wesentlichen aus einem Glucosid bestehen. Diese Vermuthung hat sich bestätigt. Es hat sich ferner herausgestellt, dafs *beide Harze homolog* sind und sich durch 3 (C_2H_2) von einander unterscheiden. Die Paarlinge des Zuckers in beiden Harzen sind demgemäfs ebenfalls durch 3 (C_2H_2) von einander verschieden, und es erfolgen die Spaltungen in Zucker und die Paarlinge durch verschiedene Agentien nach gleichen stöchiometrischen Verhältnissen.

Durch Behandeln mit wässerigen Alkalien oder alkalischen Erden werden die im Wasser unlöslichen Glucoside in lösliche Körper übergeführt, die sehr stark sauer reagiren und mit Basen Verbindungen eingehen. Diese *Glucosidsäuren* unterscheiden sich von den *Glucosiden* nur durch mehrere Atome Wasser, die in das Atom des Glucosides eingetreten sind. Die Verbindungen der Glucosidsäuren mit Basen können bei der Bestimmung des Atomgewichtes nicht entscheidend seyn. Die Affinität derselben zu Basen ist, wie bei den Gerbsäuren, nicht sehr grofs. Sie bilden höchst wahrscheinlich 3 Reihen von Salzen mit 1, 2 und 3 Aequivalenten Basis; sie sind dreibasisch, wie diefs Strecker in neuester Zeit von der Galläpfelgerbsäure nachgewiesen hat. Es entstehen aufserdem sehr leicht Verbindungen von Salzen aus

der einen Reihe mit solchen aus einer andern. In diesen Eigenschaften liegt eine grofse Schwierigkeit bei der Darstellung der Salze und eine Unsicherheit bei der Wahl des Atomgewichtes, die nur durch das Studium der Spaltungs- und Zersetzungsproducte beseitigt werden kann.

Glucoside und Glucosidsäuren geben dieselben Spaltungs- und Zersetzungsproducte. Die Spaltung durch Mineralsäuren (Essigsäure und Oxalsäure bewirken dieselbe nicht) erfolgt unter Wasseraufnahme. Die vom Zucker abgeschiedenen Paarlinge haben die Formel $C^nH^{n-1}O^7$. Mit Alkalien und alkalischen Erden verbinden sich dieselben direct. Dabei erleiden sie eine eigenthümliche Veränderung. Sie enthalten nämlich aus den Verbindungen mit Basen wieder abgeschieden ein Atom Wasser weniger, sie haben die Formel $C^nH^{n-2}O^6$ oder $C^nH^{n-2}O^5 + HO$. Die neutralen, krystallisirten Barytverbindungen werden, bei 100° getrocknet, durch die Formel $C^nH^{n-2}O^5 + BaO$ ausgedrückt. Diese Säuren haben in vielen ihrer Eigenschaften eine merkwürdig grofse Aehnlichkeit mit denen der grofsen Fettsäurereihe, auf die ich später näher eingehen werde. Sie sind krystallisirbar aus Alkohol und Aether, reagiren sauer und bilden Salze, die zum Theil krystallisirt erhalten wurden.

Durch schmelzende Alkalien werden die Glucoside ebenfalls gespalten. Man erhält einerseits die Säuren $C^nH^{n-2}O^6$, andererseits unter Wasserstoffentwickelung Oxalsäure.

Auch Emulsin bewirkt eine Spaltung der Glucosidsäuren. Mit den Glucosiden kann dieser Versuch nicht angestellt werden, da sie unlöslich in Wasser sind. Ob auch hier die Körper von der Formel $C^nH^{n-1}O^7$ erhalten werden, kann ich bis jetzt nicht entscheiden, da ich vor der Hand nur die Barytverbindungen untersucht habe.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf die Glucoside und die Glucosidsäuren sowohl als auch auf die Paarlinge, ist sehr

heftig. Es wird in allen drei Fällen Ipomsäure *), $C^{10}H^8O^4$, und Oxalsäure erzeugt.

Die Formel, welche ich dem Harze von Convolvulus Schiedeanus Zucc., dem Rhodeoretin, beigelegt habe, mufs in Folge dieser Untersuchung geändert werden. Die Verbindungen der Rhodeoretinsäure mit Basen sind, wie bereits oben erörtert wurde, unsichere Anhaltspunkte für die Bestimmung des Atomgewichtes. Man mufs dasselbe hauptsächlich durch die Spaltungsproducte festzustellen suchen. Für den Paarling des Zuckers im Rhodeoretin, die Rhodeoretinolsäure, habe ich in meiner früheren Abhandlung ein falsches Atomgewicht angenommen, zum Theil weil ich zu grofses Gewicht auf einfache Verhältnisse in den Salzen der Rhodeoretinsäure legte, zum Theil weil ich ein krystallisirtes Barytsalz der Rhodeoretinolsäure für das neutrale Salz hielt, von dem sich jetzt gezeigt hat, dafs es ein saures ist. Die analytischen Resultate meiner früheren Arbeit stimmen fast alle mit den neuen Formeln eben so gut und besser, wie mit den alten. Ich werde in einem der nächsten Hefte dieser Annalen meine Versuche im Detail mittheilen und dabei Gelegenheit finden, die Gründe weitläufiger zu erörtern und durch Thatsachen zu belegen, die mich meine früheren Formeln für unrichtig halten lassen.

Das Harz von Convolvulus Schiedeanus Zucc. erhielt von Kayser **) den Namen Rhodeoretin, wegen der amaranthrothen Färbung, die es durch concentrirte Schwefelsäure erleidet. Ich habe diesen Namen beibehalten, halte ihn aber jetzt für unpassend, da das Harz von Ipomoea orizabensis dieselbe Reaction zeigt. Ich schlage defshalb für jenes Harz den Namen Convolvulin, für dieses den Namen Jalappin vor.

---

*) Diese Annalen LXXXI, 145.

**) Ebendaselbst LI, 81.

Die Glucosidsäuren würden dann Convolvulin- und Jalappinsäure heifsen, die Paarlinge des Zuckers in den Glucosidsäuren, wie sie durch Mineralsäuren erhalten werden, Convolvulinol und Jalappinol, nach Verlust des einen Atomes Wasser durch Behandeln mit Basen Convolulinol- und Jalappinolsäure. Das Convolvulin hat die Formel $C^{62}H^{50}O^{32}$, das Jalappin $C^{68}H^{56}O^{32}$. Der Uebergang in die Glucosidsäuren erfolgt unter Aufnahme von 3 At. Wasser, dieselben haben die Formeln $C^{62}H^{53}O^{35}$ und $C^{68}H^{59}O^{35}$. Bei der Spaltung der Glucosidsäuren durch Mineralsäuren treten 8 At. Wasser ein:

$$C^{62}H^{53}O^{35} + 8\,HO = C^{26}H^{25}O^{7} + 3\,(C^{12}H^{12}O^{12})$$

$$C^{68}H^{59}O^{35} + 8\,HO = C^{32}H^{31}O^{7} + 3\,(C^{12}H^{12}O^{12}).$$

Das Convolvulinol und das Jalappinol verlieren unter dem Einflufs von Basen 1 At. Wasser, sie gehen über in die Convolvulinol- und Jalappinolsäure:

$$C^{26}H^{25}O^{7} - HO = C^{26}H^{24}O^{6}$$

$$C^{32}H^{31}O^{7} - HO = C^{32}H^{30}O^{6}.$$

Die Oxydation der Convolvulinol- und Jalappinolsäure durch Salpetersäure erfolgt nach folgenden Gleichungen:

$$C^{26}H^{24}O^{6} + 6\,NO^{5} = 2\,(C^{10}H^{9}O^{4}) + 3\,(C^{2}HO^{4}) + 3\,HO$$

und

$$C^{32}H^{30}O^{6} + 11\,NO^{5} = 2\,(C^{10}H^{9}O^{4}) + 6\,(C^{2}HO^{4}) + 6\,HO$$

oder

$$C^{32}H^{30}O^{6} + 4\,NO^{5} = 3\,(C^{10}H^{9}O^{4}) + C^{2}HO^{4} + 2\,HO.$$

Die Quantität der gebildeten Oxalsäure scheint für die erstere der beiden für die Zersetzung der Jalappinolsäure gegebenen Gleichungen zu sprechen. Dafür spricht auch die Thatsache, dafs die Ipomsäure höchst wahrscheinlich zweibasisch ist und vielleicht in dieselbe Reihe mit der Bernsteinsäure, der Korksäure u. s. w. gehört.

Ausgegeben den 29. November 1854.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCII. Bandes zweites Heft.

Beitrag zur Kenntnifs der Lichtflamme;

von Dr. *Woldemar Hilgard.*

(Hierzu eine Tafel.)

Seit Sir Humphry Davy's wichtigen Arbeiten über die Flamme hat es in der Wissenschaft an Untersuchungen über denselben Gegenstand nicht gefehlt. Die Theorie dieser Classe von Verbrennungserscheinungen, welche wir jenem berühmten Chemiker verdanken, ist dadurch mehrfach bereichert, ergänzt und berichtigt worden. Allein die interessantesten Beziehungen, welche die Lichtflamme darbietet — ich meine die Natur der in ihr erzeugten Gase und noch mehr die Veränderungen, welche diese Gase während ihres Aufsteigens in der Flamme erleiden — sind niemals Gegenstand einer gründlicheren Experimentaluntersuchung gewesen.

Die nachfolgende Untersuchung ist in der Absicht unternommen, wenigstens einen Theil dieser Lücke auszufüllen. Leider haben es dem Verfasser Gesundheitsrücksichten, die ihm für den Augenblick jede Thätigkeit im Laboratorium verbieten, unmöglich gemacht, die Arbeit, wie er beabsichtigte, weiter auszudehnen, daher Vieles unerledigt bleiben mufste, was ihm vielleicht später noch nachzuholen vergönnt ist, sofern es nicht inzwischen unter gewandteren Händen eine Erledigung gefunden haben sollte.

Wegen ihrer Regelmäfsigkeit sind Flammen kleiner cylindrischer Dochte zur Untersuchung am Besten geeignet. Ich beziehe mich daher in der Folge stets nur auf Flammen dieser Art, in welcher sich alle Theile in bestimmter gleichbleibender Form wahrnehmen lassen. Solcher Theile unterschied man im Anfang drei : den inneren dunklen Kegel, den leuchtenden Hohlkegel und den beide umgebenden schwach leuchtenden Mantel. Berzelius scheint zuerst auf den vierten Theil, die schmale blaue Zone um den unteren Theil der Flamme, aufmerksam gemacht zu haben, und auf die Rolle, die dieser als der blaue Kegel der Oxydationsflamme in der Löthrohrprobirkunst spielt. Später hat u. A. Waldie die Umgebung des leuchtenden Hohlkegels, auf den Grund einer kleinen Farbenverschiedenheit gestützt, von der tiefer liegenden äufseren Umhüllung unterschieden, und endlich hat neuerdings Volger die Zahl der Flammentheile auf sechs gebracht, indem er noch eine „innere Mütze" zwischen dem inneren Kegel und dem leuchtenden Theile annimmt. — Von der Ansicht ausgehend, dafs nur eine wesentliche Verschiedenheit im chemischen Vorgang eine Abgränzung verschiedener Theile rechtfertigt, habe ich zu Berzelius' Eintheilung zurückkehren zu müssen geglaubt, und nehme daher im Folgenden stets vier Flammentheile an, nämlich :

1) den inneren Kegel,
2) die leuchtende Hülle,
3) die blaue Hülle und
4) den Schleier, als die äufsere schwach leuchtende Umgebung der ganzen Flamme, von oben bis unten.

Um eine klare Einsicht in den Vorgang im Flammeninnern zu erlangen, war vor Allem eine Untersuchung der in den verschiedenen Theilen enthaltenen Gase nöthig, in ähnlicher Weise, wie sie für den Hohofenprocefs von Bunsen und Playfair ausgeführt worden ist. Das Aufsammeln

der Flammengase ist jedoch mit besonderen Schwierigkeiten verbunden: versucht man es die Producte der leuchtenden Hülle abzuleiten, so verstopft der sich ansetzende Rufs sogleich die auffangende Oeffnung, und es ist so nicht möglich, eine zur Analyse hinreichende Gasmenge zu erhalten. Von den übrigen Theilen versprach der innere Kegel am meisten Aufschlufs und die wenigsten practischen Schwierigkeiten. Ich versuchte daher anfangs, in diesen Theil ein Saugrohr von oben oder von der Seite einzuführen, wie diefs schon von Porret geschehen war. Allein die durch die abkühlende Röhre bewirkte Störung in der Gestalt der Flamme liefs befürchten, dafs die erhaltenen Ergebnisse dem normalen Zustande nicht entsprechen würden; auch würden die auf diese Weise aus den inneren, kühleren Theilen der Flamme gewonnenen Gase erst den durch die äufsere Flamme stark erhitzten Röhrentheil haben durchstreichen müssen, wobei eine Veränderung ihrer Zusammensetzung unvermeidlich gewesen wäre. Es blieb daher nichts übrig, als dieselben durch eine von *unten* eingeführte Röhre aufzusaugen, und nach einigen vergeblichen Versuchen, diefs bei Kerzenflammen mit gewöhnlichem oder hohlem Docht zu bewerkstelligen, wurde der auf Fig. I u. II der Tafel dargestellte Apparat als dem Zwecke entsprechend befunden.

Fig. II stellt die Lampe im Durchschnitte in halber Gröfse dar. l l ist ein flaches cylindrisches Gefäfs von Weifsblech, 160 Millim. im Durchmesser, 30 Millim. hoch. In der Mitte des Bodens ist eine runde Oeffnung von 11 Mm. Weite, in welche ein Blechrohr r von gleicher Weite und der Höhe des Gefäfses eingelöthet ist; diefs Letztere entspricht dem äufseren Rohr des Argand'schen Brenners und ist mit 4 Längsschlitzen zum Eintritt des im Gefäfse l enthaltenen flüssigen Brennmaterials versehen. Das *innere* Rohr wird gebildet durch eine Glasröhre i i von 6 Mm. Durchmesser, welche in

einem Kork steckt und sich nach Innen ebenfalls bis zur Höhe des Gefäfses, nach Aufsen etwa 15 Mm. unter den Kork hinaus verlängert, welcher Letztere sowohl zum Festhalten der Glasröhre in ihrer Stellung, als auch zum Verschlufs der unteren Oeffnung des Rohres r dient. Auf diese innere Glasröhre, welche daher mit Leichtigkeit herauszunehmen ist, wird ein dem Durchmesser derselben entsprechender Docht w aufgezogen. Um die Flamme vor Luftzug zu schützen, ist sie von einem weiten, auf einen Drahttriangel aufgesetzten, und weiter oben durch einen Ring festgehaltenen Glascylinder g, Fig. I umgeben. — Durch die innere Glasröhre i, Fig. II, wird der Schnabel des Saugapparates eingeführt; dieser besteht aus dem gläsernen Saugrohr B, Fig. I, dem Chlorcalciumrohr C, dem Sammelrohr D, welches endlich mit dem Aspirator E in Verbindung steht. Alle Stücke sind unter einander durch vulkanisirte Caoutchoucröhren verbunden, wovon die zwischen B und C etwas länger sein mufs, als zur blofsen Verbindung nöthig wäre, um B frei bewegen zu können.

Um den Eintritt der atmosphärischen Luft zwischen dem Schnabel des Saugrohres und der inneren Fläche der Röhre i, Fig. II, zu verhindern, welche die aus der Flamme gesogenen Gase verunreinigen würde, sowie auch, um der Saugspitze jede beliebige Höhe in der Flamme geben zu können, ohne genöthigt zu seyn, sie von Aufsen zu unterstützen, dient als Stopfbüchse ein vulkanisirtes Caoutchoucröhrchen e, Fig. II, welches über das nach unten vorstehende Ende der Glasröhre i gezogen, aber so eng ist, dafs es sich noch fest genug an die Saugspitze anlegt, um dieser den gehörigen Halt zu geben und hermetischen Verschlufs zu bewirken.

Die Kugel s des Saugrohrs, Fig. II, dient zur Aufnahme des gröfsten Theils der sich aus den Gasen absetzenden verdichtbaren Stoffe, die nebst dem Wasser hier und in der

Chlorcalciumröhre zurückbleiben, welche Letztere mit groben Stücken gefüllt sein mufs, indem sie sich sonst leicht verstopft. Da diefs aber trotzdem bei b und b', Fig. I, noch leicht stattfinden würde, so ist an diesen Stellen ein lockeres Gewirre von feinem Draht vorgelegt. Die eine Kugel o des Chlorcalciumrohres bleibt leer.

Bei der schlechten Wärmeleitung des Glases geschieht es leicht, dafs die flüssigen Producte, die sich schon im oberen Theil der Saugspitze verdichtet haben, im Herabfliefsen erstarren, ehe sie in die Kugel gelangen, und so die Röhre verstopfen. Den Ort, wo diefs stattfindet, mit der Weingeistlampe zu erwärmen, ist mifslich und mufs vermieden werden, weil die Flamme dadurch in flackernde Bewegung geräth. Der erwähnte Uebelstand wird am leichtesten beseitigt durch einen Kupfer- oder Platindraht d, Fig. II, der durch die Saugöffnung eingeführt wird und einerseits bis in die Kugel s hinabreicht, andererseits oben durch den heifsen Theil der Flamme hindurchgeht und sich dann noch so weit verlängert, dafs man ihn anfassen kann. Durch die Wärmeleitung desselben werden die Producte hinreichend warm erhalten, um in die Kugel zu fliefsen, und eine geringe Bewegung desselben reicht stets hin, um die Röhre bei einer etwaigen Verstopfung wieder frei zu machen.

Chlorcalciumröhre und Saugrohr wurden jedesmal vor und nach der Operation gemeinsam gewogen, um die Menge der verdichteten Stoffe zu erfahren. Ebenso wurde das aus dem Aspirator ausgeflossene Wasser gemessen, wodurch das Volum des durchgegangenen Gases gegeben war. — Das im Aspirator enthaltene, mit etwas atmosphärischer Luft verunreinigte Gas wurde nachher noch in Bezug auf Geruch und Beschaffenheit seiner Flamme geprüft.

Die Operation selbst wurde folgendermafsen geleitet. Nachdem bei festem Leuchtmaterial dasselbe in der Lampe

selbst durch eine Weingeistflamme geschmolzen und so hoch erhitzt worden war, dafs es hinreichend lange flüssig blieb, wurde der Docht, der stets so hoch stand, als es anging, ohne dafs die Flamme rufsend wurde, angezündet, und hierauf die mit dem übrigen Apparat schon vollständig verbundene Saugspitze eingeführt. Nachdem die Letztere dann mittelst eines gläsernen, in Millimeter getheilten Mafsstabes, durch welchen nach der Flamme visirt wurde, in die gewünschte Höhe eingestellt war, wurde der Hahn des Aspirators geöffnet und der Ausflufs so eingerichtet, dafs in jeder halben Stunde ungefähr ein Liter Gas den Apparat durchströmte; hierbei erlitt die Flamme, die im Durchschnitt 60 Mm. hoch war, kaum eine merkliche Verkleinerung, wohl aber wurde ihr Licht bedeutend schwächer, und zwar um so mehr, je tiefer die Saugöffnung stand, was leicht erklärlich ist, wenn man bedenkt, dafs je weiter unten, um so mehr Brennmaterial bei gleicher Aspiration der Flamme entzogen wurde.

Die Grenzen der Schnelligkeit oder Langsamkeit des Saugens sind durch die Umstände gegeben. Unstreitig wird, je langsamer man saugt, um so genauer das erhaltene Gas der Stelle, an der die Saugöffnung steht, entsprechen. Aber bei zu langer Dauer der Operation verkrustet sich der Docht sehr stark; im Verhältnifs zu dessen verminderter Capillarität verkleinert sich die Flamme, der obere Rand des Dochtes fängt an zu glühen und erhält einen Ansatz von Asche, als Beweis, dafs sich hier die Zusammensetzung der Gase wesentlich geändert haben mufs. Da man den Docht nicht wechseln oder putzen kann, so ist damit die eine Grenze gegeben. Die andere ergiebt sich dadurch, dafs eines Theils bei zu raschem Saugen die Gestalt der Flamme sich zu sehr ändert, um das Resultat als ein normales betrachten zu können; anderen Theils aber auch eine grofse Menge der condensirbaren Stoffe unverdichtet durch den Apparat in den Aspirator gehen

würden, was natürlich zu vermeiden ist, sobald man das Verhältnifs der Letzteren zu den Gasen bestimmen will. Ich werde jedoch später zeigen, dafs der erstere Umstand nicht so sehr verändernd wirkt, als man anzunehmen geneigt seyn möchte, und jedenfalls in der Ausführung ein etwas rasches Saugen einem zu langsamen vorzuziehen ist.

Es wurden in der Regel 2 bis 2,5 Liter Gas durchgesaugt, so dafs man der vollständigen Verdrängung der Luft durch dasselbe gewifs sein konnte. Hierauf wurde das Sammelrohr D bei a und a' mit dem Löthrohr rasch hermetisch abgeschmolzen.

Die Gase wurden meist in Zwischenräumen von 2 Mm. weggenommen. Ich bemerke jedoch sogleich, dafs dieses Mafs, sowie auch die angegebene Höhe der Flamme und die Ausflufsgeschwindigkeit, durchaus keinen Anspruch auf grofse Genauigkeit machen können. Die scheinbar ruhigste Flamme zeigt sich, sobald man sie nach einem Visirpunkte hin beobachtet, fortwährend veränderlich in ihren Umrissen, und in ihrer Höhe bis um 5 bis 10 Mm. schwankend. Meine Höhenangabe ist daher nur das ungefähre Mittel, um welches herum sie auf und nieder schwankt. Ebenso ist es kaum möglich, bei verschiedenen Operationen genau die gleiche Flamme wieder herzustellen, mag man auch den Docht noch so sorgfältig in die gleiche Lage zu bringen und alle anderen Umstände gleich zu machen suchen. Schon eine Veränderung der Lufttemperatur um einige Grade reicht hin, die Flamme zu verändern, und dasselbe bewirkt eine geringe Ungleichheit in der Masse des Dochtes. Als den einzigen einigermafsen festen Punkt in der Flamme, von dem aus ich die Höhen derselben rechnen konnte, fand ich den Rand des Dochtes selbst, welchen Punkt ich die *Ebene des Dochtes* nennen will. Ich bemerkte nämlich, dafs eine Verlängerung des Dochtes, welche die äufsere Flamme stark vergröfsert und äufsend macht,

dennoch nur eine sehr geringe Veränderung in dem inneren Kegel hervorbringt. Diefs liefs es sogleich als unstatthaft erscheinen, die Höhen, wie ich anfangs beabsichtigte, vom unteren Rand der Flamme, oder besser von der scharf begrenzten Hülle ab zu messen; denn der eben bemerkte Umstand zeigt, dafs dieselbe in Bezug auf den inneren Kegel durchaus keinen festen Punkt bietet. Von oben herab aber, d. h. von der Spitze der Flamme aus zu messen, ist aus dem oben angegebenen Grunde noch weniger thunlich. Ich habe mich daher mit der angegebenen, allerdings mangelhaften Art zu messen begnügen müssen. Da es jedoch überhaupt weniger darauf ankommt, die Zusammensetzung der Flammengase an einem bestimmten Punkt genau anzugeben, als vielmehr ein allgemeines Verhalten zu finden, das sich der Wahrheit bei verschiedenen Flammen bald mehr, bald weniger anschliefst, so ist die daraus erwachsende Unsicherheit von geringerem Belang. Ich habe indessen mit Absicht die Zwischenräume *so* grofs gewählt, dafs, wenn auch alle Fehler nach einer Richtung fielen, ein hinlänglich deutlicher Unterschied sich zeigen mufste, und aufserdem noch die Fehlergrenze durch einige vergleichende Versuche zu ermitteln gesucht.

Die Analyse selbst geschah ganz nach den von Bunsen angegebenen Methoden (On the gases evolved from high furnaces; Report of the British Association for the Advancement of Science for 1845). Es wurden zuerst in einem Absorptionsrohre die Kohlensäure durch Kali, dann die Kohlenwasserstoffe C_nH_n durch rauchende Schwefelsäure unter den dabei nöthigen Vorsichtsmafsregeln absorbirt. Ich werde diese Kohlenwasserstoffe in der Folge der Kürze halber als Elayl bezeichnen, obgleich unzweifelhaft neben diesem Gase noch andere von gleicher procentischer Zusammensetzung aber verschiedenen Verdichtungsverhältnissen vorhanden waren.

Das übrigbleibende Gasgemenge wurde alsdann in ein gröfseres Eudiometer übergefüllt, mit Sauerstoffgas und, wenn sich diefs Gemenge durch den electrischen Funken nicht mehr entzündete, nach Zusatz von electrolytischem Knallgas verpufft, nach der Ablesung die aus dem Kohlenoxyd- und Grubengas gebildete Kohlensäure durch Kali absorbirt, und das rückständige Gemenge von Sauerstoff- und Stickgas mit überschüssigem Wasserstoffgas abermals verpufft, um die Mengen dieser beiden Gase zu erfahren. — Das relative Verhältnifs von Kohlenoxyd-, Gruben- und Wasserstoffgas berechnet sich nach bekannten Formeln (vergl. am oben angeführten Ort) *).

Da durch die früheren Versuche von Sym **) und Murray ***) die Abwesenheit des Sauerstoffgases im Innern der Flamme schon als erwiesen anzusehen war, so schien es kaum nöthig, auf dieses Gas Rücksicht zu nehmen. Es ist schon von vorn herein nicht wohl anzunehmen, dafs durch die heftig brennende Hülle noch unverzehrtes Sauerstoffgas in das Innere gelangen könne; die Gegenwart des freien Wasserstoffs daselbst mufs vollends alle Zweifel über die Abwesenheit jenes Gases beseitigen. Demungeachtet habe ich nicht unterlassen, noch einige Versuche in dieser Beziehung

---

*) Bezeichnet man mit x das Kohlenoxydgas, mit y das Grubengas und mit z das Wasserstoffgas, so ist :

$$x = C - y$$
$$y = \frac{2B - A}{3}, \text{ und}$$
$$z = A - C,$$

wenn man mit A das gemeinsame Volum der 3 brennbaren Gasarten, mit B das Volumen des mit ihnen verbrannten Sauerstoffs, und mit C die Menge der hieraus gebildeten Kohlensäure bezeichnet. — Diese drei letzteren Gröfsen sind bei jeder Analyse mit angegeben.

**) Ann. Chim. Phys. IV, 214.

***) Ibid. p. 216.

anzustellen, die, wie vorauszusehen war, ebenfalls ein negatives Resultat gegeben haben.

Ich gehe nun zu den Analysen selbst über, wobei ich jedesmal zuerst die beim Auffangen des Gases gemachten Beobachtungen, hierauf die Elemente der Analyse und dann die Berechnung derselben anführe, und zwar letztere in doppelter Weise; nämlich zuerst die Berechnung aller Gase *gemeinsam* auf 100, und ferner die der *brennbaren und verbrannten Gase* für sich, wodurch die chemischen Veränderungen deutlicher hevortreten, an denen der Stickstoff keinen Antheil nimmt. Bei den Beobachtungstabellen enthält die erste Columne links das beobachtete Volum, corrigirt in Bezug auf die Calibrirung des Eudiometers und den Fehler des Meniscus; die zweite den jedesmaligen Barometerstand, von dem die Quecksilbersäule im Eudiometer und nach Umständen die Tension des Wasserdampfs schon abgezogen ist; die dritte den Werth von $(1 + 0{,}00366\ t)$ für die Beobachtungstemperatur t; die vierte endlich das nach der Formel

$$V_1 = \frac{V \cdot P}{P_1 (1 + 0{,}00366\ t)}$$

reducirte Volum, wobei $P_1 = 1$ Meter angenommen ist, um die Berechnung zu vereinfachen.

Talgflamme.

Als Brennmaterial diente gewöhnlicher Rindstalg.

1) Gase *drei Millim. unter* der Ebene des Dochtes abgeleitet.

Aufgesogenes Gas = 2420 Cubikcentim.

Verdichtete Stoffe = 3,614 Grm.

(Auf das Liter Gas verdichtet : 1,493 Grm.)

Das Saugrohr erfüllt ein dicker, weifser Rauch, der sich in Schnabel und Kugel desselben und in der ersten Kugel

des Chlorcalciumrohres zu gelben Oeltropfen verdichtet, die nach und nach butterartig erstarren. Zugleich bilden sich auch einige Tropfen schwach sauren Wassers. — Das Gas im Aspirator roch wie ein ausgeblasenes Talglicht, aber stark acroleïnartig mit einem Nebengeruch nach Benzin oder Naphtalin. Es brannte mit ziemlich stark leuchtender Flamme.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	152,0	0,7146	1,08601	100,018
Nach Absorption der CO_2*)	133,5	0,7160	1,08272	88,285
» » des Elayls	113,7	0,6961	1,08199	

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	208,0	0,3925	1,08418	75,300
Mit Sauerstoffgas . .	324,8	0,5034	1,08564	150,380
Nach der Explosion .	306,9	0,4850	1,08538	137,148
Nach Absorption der CO_2	283,2	0,4836	1,08199	126,580
Mit Wasserstoffgas . .	488,7	0,6816	1,08309	307,541
Nach der Explosion .	273,7	0,4687	1,08309	118,441

A = 11,754
B = 12,047
C = 10,568

	Gesammtes Gas	Brennbares Gas
Stickstoff	61,720	
Kohlensäure	11,731	30,645
Kohlenoxyd	6,269	16,377
Elaylgas	15,133	39,533
Grubengas	3,995	10,436
Wasserstoff	1,152	3,009
	100,000	100,000.

2) Gase in der Ebene des Dochtes (0^{mm}) abgeleitet.
Aufgesogenes Gas = 2850 Cubikcentim.
Verdichtete Stoffe = 2,005 Grm.
(Auf das Liter Gas = 0,703 Grm.)

*) Ein Versuch, hierauf den Sauerstoff durch brenzgallussaures Kali zu absorbiren, gab ein verneinendes Resultat.

Die Erscheinungen beim Saugen dieselben wie vorher. Das Verdichtete bestand aus bräunlichem Fett und wenig Wasser. Das Gas roch gleich dem Vorigen heftig nach Acroleïn und brannte mit sehr leuchtender Flamme.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	139,8	0,6829	1,07760	88,594
Nach Absorption der CO_2	128,5	0,6890	1,07613	82,275
„ „ des Elayls	104,3	0,6741	1,07100	65,648

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	191,9	0,3775	1,07209	67,571
Mit Sauerstoffgas . .	253,7	0,4480	1,07136	106,083
Nach der Explosion .	233,8	0,4283	1,07100	93,498
„ Absorption der CO_2	213,2	0,4246	1,07063	84,555
Mit Wasserstoffgas . .	303,3	0,5121	1,07136	144,971
Nach der Explosion .	179,4	0,3899	1,07283	65,201

A = 9,606
B = 11,922
C = 8,943

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	63,566	
Kohlensäure	7,132	19,575
Kohlenoxyd	4,603	12,634
Elaylgas	18,768	51,512
Grubengas	5,204	14,284
Wasserstoff	0,727	1,995
	100,000	100,000.

3) Gase in 2^{mm} Höhe abgeleitet.
Aufgesogenes Gas = 2793 Cubikcentim.
Verdichtete Stoffe = 1,053 Grm.
(Auf das Liter Gas = 0,377 Grm.)

Das Verdichtete war dem Vorhergehenden ganz ähnlich, nur etwas dunkeler gefärbt. Das Gas roch wie früher, brannte mit hellleuchtender Flamme.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	158,0	0,7112	1,07246	104,521
Nach Absorption der CO_2	138,6	0,7243	1,06880	93,926
» » des O *)	138,8	0,7237	1,06990	93,887
» » » Elayls	115,5	0,7035	1,06917	75,994

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	105,8	0,2973	1,07100	29,369
Mit atmosph. Luft **) .	265,7	0,4554	1,07136	112,940
» Sauerstoffgas . .	317,7	0,5058	1,07209	149,89
Nach der Explosion .	309,6	0,4974	1,07136	148,73
» Absorption der CO_2	297,3	0,5021	1,07173	139,29
Mit Wasserstoffgas . .	427,1	0,6271	1,07319	249,56
Nach der Explosion .	246,2	0,4420	1,07392	101,33

A = 5,543
B = 5,057
C = 4,440

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	59,012	
Kohlensäure	10,135	24,727
Kohlenoxyd	7,222	17,620
Elaylgas	17,125	41,780
Grubengas	3,775	9,210
Wasserstoff	2,731	6,663
	100,000	100,000.

4) Gase in 4^{mm} Höhe abgeleitet.

Aufgesogenes Gas = 2200 Cubikcentim.

Verdichtete Stoffe = 0,285 Grm.

(Auf das Liter Gas = 0,130 Grm.)

Es zeigten sich beim Saugen wenig Dämpfe im Gase; das Verdichtete bestand gröfstentheils aus schwach sauer reagirendem Wasser, mit wenig braunem, harzigem, theerartig riechendem Fett. Das Gas war von weniger widrigem,

*) Ein zweiter Versuch, ebenfalls mit verneinendem Resultat.

**) Es war diefs in der Reihe die erste Analyse und der Zusatz von Luft geschah zur Vermeidung einer etwaigen Zersprengung des Eudiometers.

mehr naphtalinähnlichem Geruch, kaum nach Acroleïn riechend. Die blaue Flamme desselben brannte mit schwach leuchtendem Saume; die obere Spitze des Saugrohrs war stärker, als bisher geschwärzt, und der Kohlenüberzug fest und schwer abzureiben.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	115,0	0,6757	1,07136	72,528
Nach Absorption der CO_2	102,5	0,6802	1,07100	65,099
» » des O .	100,4	0,6767	1,06624	63,722 *)
» » des Elayls	86,7	0,6674	1,06331	54,419

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	188,6	0,3785	1,07100	66,653
Mit Sauerstoffgas . .	256,1	0,4445	1,07173	106,220
Nach der Explosion .	238,7	0,4264	1,07283	94,875
» Absorption der CO_2	219,3	0,4250	1,07466	86,724
Mit Wasserstoffgas . .	316,2	0,5195	1,07760	152,440
Nach der Explosion .	172,1	0,3778	1,07869	60,275

A = 10,651
B = 8,845
C = 8,151

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	64,404	
Kohlensäure	10,243	28,776
Kohlenoxyd	6,676	18,755
Elaylgas	13,104	36,813
Grubengas	2,698	7,579
Wasserstoff	2,875	8,077
	100,000	100,000.

5) Gase in 6^{mm} Höhe abgeleitet.
Aufgesogenes Gas = 2480 Cubikcentim.
Verdichtete Stoffe = 0,271 Grm.
(Auf das Liter Gas = 0,109 Grm.)

*) Diese Verminderung rührte nicht von Sauerstoffabsorption her, sondern davon, dafs die Brenzgallussäurekugel zerbröckelte und mit Verlust von Gas entfernt werden mufste. Es ist hierauf bei der Berechnung des als sauerstofffrei angenommenen Gases Rücksicht genommen.

Das Verdichtete war fast blofs Wasser, nicht mehr sauer reagirend, mit etwas harzigen Stoffen und Kohle. Das obere Ende der Saugspitze war äufserlich mit einer dünnen, harten, schwer zu entfernenden Schicht von Kohle überzogen. Das Gas, in welchem sich kein Dampf mehr zeigte, besafs einen Naphtalingeruch, ohne Spur von Acroleïn, und brannte mit blauer, an den Rändern schwach röthlicher Flamme.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	137,6	0,7057	1,07943	89,962
Nach Absorption der CO_2	122,2	0,7098	1,08126	80,160
» » des Elayls	115,0	0,7019	1,08016	74,726

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	193,4	0,3729	1,07943	66,814
Mit Sauerstoffgas . .	252,6	0,4317	1,07943	101,000
Nach der Explosion .	238,5	0,4189	1,07796	92,682
» Absorption der CO_2	218,9	0,4203	1,07618	85,498
Mit Wasserstoffgas . .	298,8	0,5012	1,07027	139,920
Nach der Explosion .	167,0	0,3710	1,07100	57,850

A = 8,673
B = 6,829
C = 7,184

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	72,282	
Kohlensäure	10,896	39,310
Kohlenoxyd	6,248	22,541
Elaylgas	6,041	21,795
Grubengas	2,682	9,676
Wasserstoff	1.851	6,678
	100,000	100,000.

6) Gase in 9^{mm} Höhe abgeleitet.

Aufgesogenes Gas = 2375 Cubikcentim.

Verdichtete Stoffe = 0,274 Grm.

(Auf das Liter Gas = 0,116 Grm.)

Das Verdichtete bestand aus nicht saurem Wasser mit wenig brauner harziger Materie und etwas Kohle. Aufsen an der Spitze des Saugrohrs hatte sich eine harte Kohlen-

schicht angesetzt, in dünnen, glänzenden, elastischen Flittern ablösbar. Hier stand die Saugspitze an der äufsersten Grenze, gleichsam in der Spitze des inneren Kegels, so dafs ihrer Breite wegen die äufseren Ränder derselben in den leuchtenden Theil hineinreichten und sich daselbst nach und nach mit Rufsschnuppen besetzten; die Saugöffnung befand sich noch im dunkeln Kegel, während sie, um 1mm höher gerückt, sich sogleich mit Rufs verstopfte. Das im Aspirator befindliche Gas roch rein nach Naphtalin, und liefs sich beim Ausströmen kaum mehr entzünden, sondern löschte sogar die daran gehaltene Lichtflamme aus. Die bisweilen auf Augenblicke entstehende Flamme war schwach blau.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	145,4	0,7131	1,07856	96,580
Nach Absorption der CO_2	127,9	0,6916	1,07319	82,612
„ „ des Elayls	123,9	0,7065	1,07869	81,149

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	203,7	0,3898	1,07943	73,562
Mit Sauerstoffgas . .	268,0	0,4471	1,08016	108,857
Nach der Explosion .	252,5	0,4350	1,08052	101,654
„ Absorption der CO_2	235,3	0,4405	1,08309	95,697
Mit Wasserstoffgas . .	376,1	0,5768	1,08455	200,011
Nach der Explosion .	257,7	0,4607	1,08601	109,320

$A = 7{,}096$

$B = 5{,}065$

$C = 5{,}957$

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	75,918	
Kohlensäure	14,463	60,057
Kohlenoxyd	5,649	23,457
Elaylgas	1,515	6,292
Grubengas	1,154	4,792
Wasserstoff	1,301	5,402
	100,000	100,000.

Wachsflamme.

Um die mit der Talgflamme erhaltenen Resultate controlliren und vergleichen zu können, unternahm ich eine ähnliche Versuchsreihe mit der Flamme des gebleichten Bienenwachses. Hier zeigte sich zunächst der Umstand, dafs durch den ungemein voluminösen, mehlig-flockigen Niederschlag aus den Wachsgasen alle Röhren, die ohne Schwierigkeit beim Auffangen der Talggase gedient hatten, in kurzer Zeit gänzlich verstopft wurden. Besonders schwer zu beseitigen war diefs in der Saugspitze, wo eine Erweiterung wie bei den übrigen Theilen nicht thunlich erschien; die Wärmeleitung des vorher angewandten dünnen Platindrahtes war gänzlich unzulänglich, um die Erstarrung des schwerer schmelzbaren Verdichtungsproductes daselbst zu verhindern. Ich erweiterte daher die Saugöffnung etwas, um einen 0,6^{mm} dicken Kupferdraht einführen zu können, der denn auch durch seine bessere Wärmeleitung dem Uebelstande vollkommen abhalf. Die in der Zeichnung angegebenen Dimensionen sind die für die Wachsflamme angewandten. Doch müssen selbst bei dieser Röhrenweite (der Hals des Saugrohres hat ungefähr 10^{mm} im Lichten, der daran stofsende Röhrentheil des Chlorcalciumrohres einen gleichen Durchmesser) alle scharfen Kanten sorgfältig abgeschmolzen werden, wenn nicht hie und da dennoch Verstopfung eintreten soll. — Im Uebrigen wurde die Operation wie bei der Talgflamme ausgeführt.

7) Gas 3^{mm} *unter* der Ebene des Dochtes abgeleitet.
Durchgesogenes Gas = 2212 Cubikcentim.
Verdichtete Stoffe = 3,475 Grm.
(Auf das Liter Gas = 1,567 Grm.)

Ein äufserst dichter weifser Dampf begleitete das Gas; es verdichtete sich in der Kugel ein bräunliches Oel, das nachher butterartig erstarrte; weiterhin ein weifses, äufserst

lockeres, mehlig-flockiges Sublimat, das beim Erwärmen mit der Weingeistlampe ebenfalls butterartig zusammenschmolz, bei stärkerem Erhitzen sich in weifsen Dämpfen wieder verflüchtigte und weiter sublimirte. Auch verdichtete sich ein wenig schwach saures Wasser. Das Gas roch wie ein ausgeblasenes Wachslicht, aber etwas gewürzhaft. Es brannte mit leuchtender, doch nicht sehr heller Flamme.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	135,2	0,7175	1,06661	90,948
Nach Absorption der CO_2	119,5	0,7245	1,06697	81,144
„ „ des Elayls	102,4	0,7086	1,06478	68,146

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	198,3	0,8927	1,06661	73,009
Mit Sauerstoffgas . .	260,8	0,4858	1,06551	106,546
Nach der Explosion .	239,1	0,4200	1,06771	94,054
„ Absorption der CO_2	219,8	0,4156	1,06844	85,497
Mit Wasserstoffgas . .	381,8	0,5750	1,06478	206,179
Nach der Explosion .	293,5	0,4924	1,06551	135,634

A = 11,027

B = 10,022

C = 8,557

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	63,612	
Kohlensäure	10,780	29,625
Kohlenoxyd	5,697	15,656
Elaylgas	14,292	39,275
Grubengas	3,084	8,478
Wasserstoff	2,535	6,966
	100,000	100,000.

8) Gase in der Ebene des Dochtes (0^{mm}) geschöpft.

Aufgesogenes Gas = 2780 Cubikcentim.

Verdichtete Stoffe = 2,788 Grm.

(Auf das Liter Gas = 1,003 Grm.)

Das Verdichtete gröfstentheils butterartig, wenig saures Wasser. Alle übrigen Erscheinungen wie beim vorigen Gase.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	145,6	0,7024	1,08162	94,554
Nach Absorption der CO_2	129,5	0,7084	1,07796	85,100
„ „ des Elayls	111,8	0,6913	1,07869	71,649
Eudiometer :				
Anfangsvolumen . . .	212,7	0,3986	1,07650	78,757
Mit Sauerstoffgas . .	268,1	0,4522	1,07796	112,468
Nach der Explosion . .	249,0	0,4360	1,07869	100,648
„ Absorption der CO_2	227,4	0,4381	1,07577	92,607
Mit Wasserstoffgas . .	373,8	0,5805	1,07686	201,506
Nach der Explosion .	280,5	0,4892	1,07650	127,471

A = 10,829
B = 9,028
C = 8,036

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	65,355	
Kohlensäure	9,998	28,858
Kohlenoxyd	5,421	15,647
Elaylgas	14,228	41,069
Grubengas	2,311	6,671
Wasserstoff	2,687	7,755
	100,000	100,000.

9) Gase in 2^{mm} Höhe abgeleitet.

Aufgesogenes Gas = 2,715 Cubikcentim.

Verdichtete Stoffe = 1,314 Grm.

(Auf das Liter Gas = 0,484 Grm.)

Alle Erscheinungen wie bei dem vorigen Versuch.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	131,1	0,7120	1,07686	86,681
Nach Absorption der CO_2	118,0	0,7128	1,07906	77,948
„ „ des Elayls	100,7	0,6970	1,07906	65,045
Eudiometer :				
Anfangsvolumen . . .	200,0	0,3816	1,07943	70,704
Mit Sauerstoffgas . .	259,7	0,4405	1,07943	105,980
Nach der Explosion .	240,1	0,4250	1,07943	94,534
„ Absorption der CO_2	220,8	0,4242	1,07943	86,771
Mit Wasserstoffgas . .	357,6	0,5573	1,07943	184,628
Nach der Explosion .	250,2	0,4540	1,07760	105,411

A = 10,338
B = 8,871
C = 7,763

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	64,068	
Kohlensäure	10,075	28,038
Kohlenoxyd	5,620	15,640
Elaylgas	14,885	41,428
Grubengas	2,619	7,289
Wasserstoff	2,733	7,605
	100,000	100,000.

10) Gase in 4^{mm} Höhe abgeleitet.
Aufgesogenes Gas = 2828 Cubikcentim.
Verdichtete Stoffe = 0,893 Grm.
(Auf das Liter Gas = 0,316 Grm.)

Der das Gas begleitende Dampf zeigt sich, je höher in der Flamme, desto weniger dicht und zugleich das verdichtete butterartige Fett immer dunkeler gefärbt; dabei eine bedeutende Condensation von Wasser. Geruch und Flamme des Gases wie vorher. Die Spitze des Saugrohrs belegt sich aufsen mit einem harten Kohlenüberzug.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	126,3	0,7046	1,07540	82,752
Nach Absorption der CO_2	112,3	0,7106	1,07136	74,485
„ „ des Elayls	96,8	0,6949	1,07356	62,657

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	193,6	0,8779	1,07283	68,195
Mit Sauerstoffgas . .	257,9	0,4410	1,07319	105,977
Nach der Explosion . . .	238,9	0,4225	1,07027	94,308
„ Absorption der CO_2	220,5	0,4205	1,07319	86,396
Mit Wasserstoffgas . .	323,3	0,5201	1,07392	156,575
Nach der Explosion .	198,3	0,3928	1,07356	70,726

A = 10,416
B = 9,166
C = 7,912

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	64,152	
Kohlensäure	9,990	27,868
Kohlenoxyd	5,855	16,332
Elaylgas	14,293	39,872
Grubengas	2,931	8,175
Wasserstoff	2,779	7,753
	100,000	100,000.

11α) Gase in 6^{mm} Höhe abgeleitet.

Aufgesogenes Gas = 2164 Cubikcentim.

Verdichtete Stoffe = 0,365 Grm.

(Auf das Liter Gas = 0,168 Grm.)

Das Verdichtete bestand in dunkelgefärbtem butterartigem Fett und ziemlich vielem Wasser. Das Gas roch etwas mehr theerig als die früheren; brannte wie Weingeist. Die Saugspitze zeigte wieder den harten Kohlenüberzug.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	113,1	0,6960	1,07100	78,499
Nach Absorption der CO_2	101,0	0,6986	1,07209	65,815
„ „ des Elayls	89,3	0,6940	1,06807	58,024

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	181,3	0,8738	1,06917	63,886
Mit Sauerstoffgas . .	260,9	0,4492	1,07027	109,502
Nach der Explosion .	248,3	0,4367	1,07100	101,244
„ Absorption der CO_2	232,4	0,4871	1,06954	94,977
Mit Wasserstoffgas . .	401,0	0,6006	1,06844	225,413
Nach der Explosion .	249,7	0,4510	1,06588	105,654

A = 8,328

B = 6,196

C = 6,267

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	68,576	
Kohlensäure	10,456	33,274
Kohlenoxyd	6,116	19,463
Elaylgas	10,599	33,729
Grubengas	1,686	5,365
Wasserstoff	2,567	8,169
	100,000	100,000.

11β) Gase in 6^{mm} Höhe abgeleitet. *)

Aufgesogenes Gas = 2762 Cubikcentim.

Verdichtete Stoffe = 0,521 Grm.

(Auf das Liter Gas = 0,188 Grm.)

Alles Uebrige wie bei dem vorigen Gase.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	126,8	0,7084	1,08418	82,524
Nach Absorption der CO_2	112,5	0,7143	1,08601	73,995
» » des Elayls	103,1	0,6991	1,08162	66,689

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	200,8	0,3921	1,08382	72,465
Mit Sauerstoffgas . .	261,9	0,4520	1,08285	109,372
Nach der Explosion .	247,8	0,4375	1,08199	99,994
» Absorption der CO_2	227,5	0,4421	1,07503	93,561
Mit Wasserstoffgas . .	355,8	0,5658	1,07577	187,089
Nach der Explosion .	235,9	0,4467	1,07760	97,788

A = 8,671
B = 7,140
C = 6,433

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	71,089	
Kohlensäure	10,335	35,747
Kohlenoxyd	5,084	17,587
Elaylgas	8,914	30,833
Grubengas	2,084	7,207
Wasserstoff	2,494	8,626
	100,000	100,000.

*) Ich habe hier, um zu bestimmen inwiefern die Höheneinstellungen bei verschiedenen Operationen und Zeiten vergleichbar und entsprechend sind, 3 zu verschiedenen Malen aus derselben Höhe gesammelte Gase analysirt. Ich gebe sie in der Ordnung, wie sie den Höhenschwankungen entsprechen. Bei α) ist zu bemerken, dafs das Gas statt wie die vorigen an sehr kühlen Frühjahrstagen, an einem sehr heifsen Sommertage gesammelt ist, wo die Flamme an sich in jeder Richtung etwas verändert und ausgedehnt ist. Hieraus erklärt sich, warum letzteres Gas verhältnifsmäfsig mehr die Zusammensetzung eines tiefer geschöpften besitzt.

11γ) Gas in 6mm Höhe abgeleitet.

Aufgesogenes Gas = 1704 Cubikcentim.

Verdichtete Stoffe = 0,288 Grm.

(Auf das Liter Gas = 0,169 Grm.)

Alles Uebrige wie bei den beiden Vorigen.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	126,0	0,7021	1,08235	81,734
Nach Absorption der CO_2	111,6	0,7076	1,08309	72,909
„ „ des Elayls	101,6	0,7047	1,08052	66,263

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	200,2	0,8859	1,08162	71,429
Mit Sauerstoffgas . .	259,6	0,4432	1,08309	106,227
Nach der Explosion .	246,3	0,4291	1,08418	97,480
„ Absorption der CO_2	228,7	0,4328	1,07906	91,623
Mit Wasserstoffgas . .	350,3	0,5507	1,08199	178,290
Nach der Explosion .	229,9	0,4330	1,08162	92,037

A = 8,557
B = 6,047
C = 5,857

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	71,360	
Kohlensäure	10,797	37,700
Kohlenoxyd	5,310	18,541
Elaylgas	8,130	28,386
Grubengas	1,340	4,678
Wasserstoff	3,063	10,695
	100,000	100,000.

12) Gas in 8mm Höhe abgeleitet.

Aufgesogenes Gas = 2655 Cubikcentim.

Verdichtete Stoffe = 0,400 Grm.

(Auf das Liter Gas = 0,151 Grm.)

Es gingen sehr wenige weifse Dämpfe mit über; das Verdichtete bestand gröfstentheils aus schwach sauer reagirendem Wasser, von fadem Geschmacke, und wenig sehr braunem Fett. Die Saugspitze innen geschwärzt und aufsen mit einer harten, in glänzenden Flittern sich ablösenden

Kohlenrinde überzogen. Das Gas roch naphtalinartig, brannte schwer und mit ganz blasser Flamme.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	141,7	0,7169	1,06954	94,980
Nach Absorption der CO_2	125,6	0,7176	1,07173	84,098
» » des Elayls	118,7	0,7146	1,07100	79,200

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	216,4	0,4033	1,06807	81,712
Mit Sauerstoffgas . .	266,7	0,4532	1,06807	113,168
Nach der Explosion .	258,0	0,4410	1,06771	104,498
» Absorption der CO_2	236,7	0,4423	1,06807	98,020
Mit Wasserstoffgas . .	376,2	0,5784	1,06844	203,656
Nach der Explosion .	278,7	0,4878	1,06807	127,286

A = 9,235
B = 5,912
C = 6,478

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	73,962	
Kohlensäure	11,458	44,006
Kohlenoxyd	5,730	22,002
Elaylgas	5,157	19,805
Grubengas	0,881	3,382
Wasserstoff	2,812	10,805
	100,000	100,000.

13) Gase in 10^{mm} Höhe abgeleitet.
Aufgesogenes Gas = 1500 Cubikcentim.
Verdichtete Stoffe = 0,186 Grm.
(Auf das Liter Gas = 0,124 Grm.)

Das Verdichtete bestand aus saurem, etwas beifsend schmeckendem Wasser mit wenig brauner, harziger Materie, blofs im Schnabel des Saugrohres haftend, dessen Spitze mit harter Kohle überzogen war. Die Saugöffnung stand hier wiederum im äufsersten Winkel des inneren Kegels, so dafs ihre scharfen Ränder Schnuppen von gewöhnlichem lockerem Rufs ansetzten. Das Gas, in welchem kein weifser Dampf mehr schwebte, roch rein nach Naphtalin, liefs sich beim

Ausströmen aus dem Aspirator zwar bisweilen entzünden, ohne jedoch selbstständig fortbrennen zu können, und löschte die daran gehaltene Lichtflamme aus.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	129,9	0,7121	1,07869	85,753
Nach Absorption der CO_2	114,4	0,7145	1,07948	75,724
„ „ des Elayls	110,5	0,7087	1,07943	72,549

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	215,5	0,3955	1,08052	78,880
Mit Sauerstoffgas . .	258,0	0,4422	1,08199	105,441
Nach der Explosion .	247,6	0,4320	1,08382	98,693
„ Absorption der CO_2	231,9	0,4352	1,08418	93,085
Mit Wasserstoffgas . .	367,8	0,5665	1,08455	192,115
Nach der Explosion .	282,6	0,4872	1,08272	127,166

$A = 7{,}446$

$B = 4{,}912$

$C = 5{,}608$

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	76,615	
Kohlensäure	11,695	50,014
Kohlenoxyd	5,165	22,084
Elaylgas	3,703	15,834
Grubengas	0,851	3,638
Wasserstoff	1,971	8,430
	100,000	100,000.

Ich füge hier noch zwei Analysen hinzu, die Gase betreffen, welche mit vergröfserter Geschwindigkeit durchgesaugt waren, um zu erfahren, inwiefern diefs auf die Richtigkeit und Vergleichbarkeit der vorstehenden Analysen Einflufs üben konnte.

14) Gas aus der *Talgflamme*, aus 6^{mm} Höhe.

Durchgesogenes Gas = 4435 Cubikcentim. in 45 Minuten, oder 1 Liter Gas in 9,8 Minuten.

Verdichtete Stoffe = 0,504 Grm.

(Auf das Liter Gas = 0,114 Grm.)

Die Flamme verringerte ihre Höhe dabei um ungefähr 10mm. Wenig weifse Dämpfe begleiteten das Gas, welches nicht nach Acroleïn roch und mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme brannte. Uebrigens wie bei 5).

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	134,5	0,7233	1,06807	90,948
Nach Absorption der CO_2	120,1	0,7268	1,06954	81,613
» » des Elayls	109,9	0,7098	1,06807	73,035

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	211,5	0,3979	1,06954	78,684
Mit Sauerstoffgas . .	261,9	0,4470	1,07100	109,308
Nach der Explosion .	242,1	0,4275	1,07136	96,600
» Absorption der CO_2	220,7	0,4227	1,07246	86,987
Mit Wasserstoffgas . .	370,9	0,5685	1,07246	196,610
Nach der Explosion .	294,1	0,4908	1,08272	133,317

A = 12,794
B = 9,526
C = 9,619

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	67,247	
Kohlensäure	10,264	31,338
Kohlenoxyd	7,688	23,472
Elaylgas	9,432	28,797
Grubengas	2,129	6,500
Wasserstoff	3,240	9,893
	100,000	100,000.

15) Gas aus der *Wachsflamme*, aus 0mm Höhe.

Durchgesogenes Gas = 3136 Cubikcentim. in 26 Minuten, oder 1 Liter in 8,3 Minuten.

Verdichtete Stoffe = 1,915 Grm.

(Auf das Liter Gas = 0,611 Grm.)

Das rasche Saugen machte es unmöglich, alles Verdichtbare in dem gewöhnlichen Apparat zurück zu halten; schon

bei dem Talge (s. vorige Analyse) fand diefs nicht vollständig statt, bei dem Wachse wäre der Fehler zu bedeutend ausgefallen. Es wurde daher zwischen dem Saugrohr B und dem Chlorcalciumrohr C ein Glaskölbchen so eingeschaltet, dafs das Gas möglichst lange und ruhig darin verweilte, während es von Aufsen durch kaltes Wasser abgekühlt wurde. Auf diese Weise setzte sich in dem Kölbchen nebst einigen Wassertropfen ein äufserst lockeres, schneeiges Sublimat ab, während das Gas schon fast klar in die Chlorcalciumröhre gelangte. Aufserdem verdichtete sich in der Kugel s viel der geschmolzenen butterartigen Masse und etwas Wasser. Das Gas roch wie gewöhnlich und brannte mit stark leuchtender Flamme.

Die Flamme der Lampe verkleinerte sich hierbei um die Hälfte, von 60^{mm} auf 30^{mm}, und nahm eine sehr abgestumpfte Gestalt an, während ihre Leuchtkraft aufserordentlich geschwächt war. Die Regelmäfsigkeit der Theile wurde jedoch durchaus nicht gestört.

Absorptionsrohr :

	Volum.	Druck	Corr. Coëff. f. d. Temp.	Reducirtes Volum.
Anfangsvolumen . . .	129,7	0,7113	1,06588	86,553
Nach Absorption der CO_2	117,4	0,7159	1,06514	78,907
„ „ des Elayls	98,2	0,7000	1,06075	64,803

Eudiometer :

Anfangsvolumen . . .	192,0	0,3902	1,06148	70,579
Mit Sauerstoffgas . .	258,6	0,4554	1,06148	110,945
Nach der Explosion .	239,3	0,4359	1,06148	98,269
„ Absorption der CO_2	221,5	0,4290	1,06039	89,612
Mit Wasserstoffgas . .	383,8	0,5854	1,06039	211,881
Nach der Explosion .	271,3	0,4742	1,05892	121,492

A = 11,096

B = 10,236

C = 8,657

	Gesammte Gase	Brennbare Gase
Stickstoff	63,102	
Kohlensäure	8,833	23,941
Kohlenoxyd	5,868	15,904
Elaylgas	16,295	44,158
Grubengas	3,315	8,984
Wasserstoffgas	2,587	7,013
	100,000	100,000.

Vergleicht man diese beiden Analysen (die ich indessen nicht für unbedingt beweisend ansehe) mit den entsprechenden der mit geringerer Schnelligkeit gesaugten Gase, so ergiebt sich im Allgemeinen eine *Vermehrung der brennbaren Gase gegenüber den nicht brennbaren.* Hiermit geht bei dem Wachse Hand in Hand die relative Verminderung der verdichtbaren, d. h. noch nicht in brennbare Gase zerlegten Stoffe; bei dem Talge hingegen scheint eher eine Vermehrung derselben stattzufinden. Diese Erscheinung ist auffallend; man sollte wegen des stärkeren Zuströmens der Luft eher eine Vermehrung der nicht brennbaren Gase vermuthen. Vielleicht bedingt die eben durch die Verkleinerung der Flamme stattfindende gröfsere Nähe der heifsen Theile an dem Dochte daselbst eine stärkere Gasbildung, welche den verdünnenden Einflufs der stärkeren Luftzufuhr überwiegt. Jedenfalls zeigen aber diese Versuche, dafs wenn ein viermal schnelleres Saugen nur eine verhältnifsmäfsig so geringe Abweichung in der Zusammensetzung der Gase bewirkt, die so viel geringeren Unterschiede in der Schnelligkeit des Saugens, die von Beobachtungsfehlern herrühren, bei den andern Gasen keinen wesentlich verändernden Einflufs auf das Resultat äufsern können.

Um die durch die Analyse gegebenen Resultate besser übersehen und beurtheilen zu können, habe ich sie im Fol-

genden sowohl tabellarisch geordnet, als auch graphisch in Curven dargestellt.

Die Tabellen bedürfen kaum einer Erläuterung: in den senkrechten Columnen befindet sich immer der gleiche Stoff aus den verschiedenen Höhen der Flamme; in den wagrechten dagegen die verschiedenen Stoffe aus gleichen Höhen, d. h. je eine Analyse. Ganz auf dieselbe Weise sind die Stoffe in den Curven geordnet; als Ordinaten sind die Höhen aufgetragen, und zwar die Millimeter in fünffachem Mafsstab, als halbe Centimeter; als Abscissen die (Volum-) Procente in Millimetern. Bei den Wachsgasen ist für 6^{mm} Höhe die mittlere Analyse, 11β, benutzt. Für die Curve der verdichtbaren Stoffe sind, um einen passenden Mafsstab zu erhalten, die Werthe der kleinen Tabelle C mit 60 multiplicirt und das Product in Millimetern aufgetragen worden.

A. Tabelle der Gase der Talgflamme.

Höhen	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Elayl	Grubengas	Wasserstoff
			I. Alle Gase gemeinsam:			
9^{mm}	75,918	14,468	5,649	1,515	1,154	1,301
6^{mm}	72,282	10,896	6,248	6,041	2,682	1,851
4^{mm}	64,404	10,243	6,676	13,104	2,698	2,875
2^{mm}	59,012	10,135	7,222	17,125	3,775	2,731
0^{mm}	63,566	7,132	4,603	18,768	5,204	0,727
— 3^{mm}	61,720	11,731	6,269	15,133	3,995	1,152
			II. Gase ohne den Stickstoff:			
9^{mm}		60,057	23,457	6,292	4,792	5,402
6^{mm}		39,310	22,541	21,785	9,676	6,678
4^{mm}		28,776	18,755	36,818	8,077	7,579
2^{mm}		24,727	17,620	41,780	9,210	6,663
0^{mm}		19,575	12,634	51,512	14,284	1,995
— 3^{mm}		30,645	16,377	39,533	10,436	3,009

B. Tabelle der Gase der Wachsflamme.

Höhen	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Elayl	Grubengas	Wasserstoff
			I. Alle Gase gemeinsam :			
10mm	76,615	11,695	5,165	3,703	0,851	1,971
8mm	73,962	11,458	5,780	5,157	0,881	2,812
γ. 6mm	71,360	10,797	5,810	8,130	1,340	3,063
β. 6mm	71,089	10,335	5,084	8,914	2,084	2,494
α. 6mm	68,576	10,456	6,116	10,599	1,686	2,567
4mm	64,152	9,990	5,855	14,293	2,931	2,779
2mm	64,086	10,075	5,620	14,885	2,619	2,733
0mm	65,855	9,998	5,421	14,228	2,811	2,687
— 3mm	63,612	10,780	5,697	14,292	3,084	2,535
			II. Gase ohne den Stickstoff :			
10mm		50,014	22,084	15,834	3,688	8,430
8mm		44,002	22,006	19,805	3,382	10,805
γ. 6mm		37,700	18,541	28,386	4,678	10,695
β. 6mm		35,747	17,587	30,833	7,207	8,626
α. 6mm		33,274	19,463	33,729	5,365	8,169
4mm		27,868	16,332	39,872	8,175	7,753
2mm		28,038	15,640	41,428	7,289	7,605
0mm		28,858	15,647	41,069	6,671	7,755
— 3mm		29,625	15,656	39,275	8,478	6,966

Tabelle der verdichteten Stoffe auf 1 Liter Gas.

Höhe	Wachs	Talg
10mm	0,124 Grm.	0,115
8mm	0,151	
γ. 6mm	0,169	
β. 6mm	0,188	0,109
α. 6mm	0,168	
4mm	0,316	0,130
2mm	0,484	0,377
0mm	1,003	0,704
— 3mm	1,567	1,493

Die chemischen Processe, aus deren Zusammenwirken die Flamme hervorgeht, sind im höchsten Grade verwickelt.

Im Inneren einer Flamme treten gleichzeitig neben den Vorgängen der trockenen Destillation Oxydations- und Reductionsprocesse in einer Weise auf, wie sie sich durch keinen Apparat unserer Laboratorien nachahmen lassen. Der fortwährend mit der Luft von aufsen zuströmende Sauerstoff liefert mit den Producten jener trockenen Destillation ein Gasgemenge, das eine Reihe von Temperaturen durchläuft, deren jede ihre besonderen Vorgänge mit sich bringt. In diesem Gemenge sind Kohlensäure, Wasserdampf und freier Sauerstoff als Oxydationsmittel, Kohlenoxydgas, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und freie Kohle als Reductionsmittel vorhanden. Aus der Wechselwirkung dieser oxydirenden und reducirenden Mittel müssen Producte hervorgehen, die dem Gesetze der Verwandtschaftscoëfficienten unterworfen sind — Producte also, die je nach den Massenverhältnissen der vorhandenen Stoffe ihrer Menge und ihrer Natur nach sprungweise sich ändern. Da ohnedem auch noch die organischen Verdampfungsproducte der trockenen Destillation an diesen in der unmittelbarsten Nähe bei einander auftretenden Processen Theil nehmen, so würde man bei den chemischen Vorgängen der Lichtflamme vergeblich nach einer Regelmäfsigkeit suchen, wie sie sich bei den unter weit einfacheren Verhältnissen erzeugten, die Gichtflamme speisenden Hohofengasen nachweisen läfst. Ich werde mich daher im Folgenden nur an die allgemeinen Beziehungen halten können, welche sich aus der unmittelbaren Betrachtung der Versuche ergeben.

Was bei diesen Versuchen wohl zuerst auffällt, ist der selbst in den tiefsten Theilen der Flamme so ungemein grofse Stickstoffgehalt. Man ist gewöhnt, sich die Flamme mehr als ein widerstehendes Mittel vorzustellen, an dem der äufsere Luftstrom hingleitet; es ist daher auch stets angegeben worden, dafs sich im inneren Kegel blofs die „brennbaren Dämpfe und

Gase" befinden, von denen immer nur die äufserste Umgebung im Aufwärtsströmen mit Luft in Berührung komme und verbrenne. Die Versuche zeigen, wie weit diese Vorstellung von der Wahrheit entfernt liegt. Die gleichsam saugende Wirkung der aufsteigenden, heftig erhitzten Gassäule der Flamme veranlafst ein Zuströmen der Luft von allen Richtungen her, allein da dem Zufluſs von unten fast stets mechanische Hindernisse (Docht, Oelbehälter, Kerze) im Wege stehen, so ist die Richtung dieser Strömungen an den unteren Theilen der Flamme mehr der horizontalen genähert. Sehr deutlich ist diefs bei der Flamme der zu den Versuchen benutzten Lampe wahrzunehmen : Fig. III stellt dieselbe im Durchschnitte dar, wie sie sich bei Anwendung von Wachs als Brennmaterial gestaltet. Es werden hier die gegenüberstehenden, ziemlich weit von einander entfernten Gaswände, die von dem ringförmigen Dochte aufsteigen, gleichsam zusammengeblasen in der Richtung, wie sie die an der Basis des inneren Kegels sichtbare, flach kegelförmige Linie angiebt, und das Ganze verhält sich von nun an, da von unten herein keine Luft zutreten kann, wie die Flamme eines soliden Dochtes, nur dafs hier der schädliche Ueberfluſs an Brennmaterial hinwegfällt, der bei einem Dochte letzterer Art von solcher Dicke ein Rauchen zur Folge haben würde.

Aus der starken Ablenkung dieses Luftstromes nach oben in den Theilen des Schleiers, die schon wegen gröfserer Entfernung vom Dochte eine höhere Temperatur annehmen können, dürfte sich vielleicht theilweise die beim ersten Blick so sonderbare Thatsache erklären, dafs tiefere Schichten der Flamme mehr Stickstoff enthalten, als höher gelegene, dem Zutritt des atmosphärischen Stickstoffs scheinbar mehr ausgesetzte. Es zeigt sich nämlich, wie sich aus der Betrachtung der vorstehenden Tabelle und der Curven ergiebt, in dem inneren Kegel, von unten auf gerechnet, ein Punkt, bis zu

welchem der Stickstoffgehalt zunimmt, um von da an, *procentisch* wenigstens, eine Strecke weit abzunehmen; dann nimmt er, wie zu erwarten war, stetig bis zur Spitze zu.

Die zweite und jedenfalls Hauptursache dieses Verhältnisses besteht indessen sicherlich darin, dafs durch die ungehinderte Einwirkung der immer wachsenden Hitze des Schleiers und der Hülle in dieser Gegend, die zwischen 0 und 2^{mm} Höhe liegt, eine plötzliche starke Zersetzung der im Innern schwebenden noch verdichtbaren Stoffe stattfindet, und mit dieser die Bildung einer bedeutenden Menge von permanenten Gasen, welche den procentischen Gehalt an Stickstoff, trotz der Zufuhr dieses letzteren Gases von aufsen, nothwendiger Weise verringern müssen. Die starke Abnahme der verdichtbaren Stoffe in dieser Gegend läfst das Vorhandenseyn einer solchen Gasbildung deutlich erkennen, die sich aufserdem auch schon in der äufseren Erscheinung durch die an diesem Punkte hervortretende Ausbauchung der Flamme unzweifelhaft kund giebt. Es ist hierbei, wie bei der Beurtheilung dieser Analysen überhaupt, nicht aus dem Auge zu verlieren, dafs dieselben nur die *relativen*, nicht die *absoluten* Mengen der Stoffe angeben. Es könnte z. B. bei der Talgflamme da, wo procentisch nur 15 Elayl zugegen sind (3^{mm} hoch) eine gröfsere absolute Menge von diesem Gase vorhanden seyn, als da, wo der Gehalt an demselben fast bis auf 19 pC. steigt.

Dafs bei dem Gase, welches unter der Ebene des Dochtes gesammelt ist, der Stickstoffgehalt geringer erscheint, als weiter oben, läfst sich leicht erklären. Das sich hier in ziemlicher Entfernung von der Wärmequelle, also bei niedriger Temperatur, nur langsam bildende Gas würde vielleicht ganz stickstofffrei seyn, wenn nicht durch das Saugen, welches mehr Gas in Anspruch nimmt, als dort gebildet wird, weiter nach oben liegende, dem Zutritt des atmosphärischen

Stickstoffs ausgesetzte Schichten gezwungen würden, herabzutreten, was sich an der veränderten Form des inneren Kegels erkennen läfst. Fig. IV, welche die Wachsflamme darstellt, wie sie sich bei raschem Saugen (s. Analyse Nr. 15) gestaltet, zeigt diefs sehr deutlich. — Mehr oder weniger wird diefs auch in den höheren Theilen der Flamme stattfinden, und es entsprechen daher alle Gase, die auf diese Weise gesammelt sind, einem etwas höheren Punkte, als dem, an welchem die Oeffnung der Saugspitze steht.

Was die Kohlensäure anbelangt, so schliefst sie sich in ihren Mengenverhältnissen sehr dem Stickstoffe an, wie auch mehr oder weniger das Kohlenoxydgas. Da die Kohlensäure hinsichtlich ihrer Bildung hauptsächlich von dem den Stickstoff begleitenden Sauerstoffe abhängt, so ist diefs von vorn herein nicht anders zu erwarten; indessen müssen durch die zwischen ihr, der ausgeschiedenen Kohle, dem freien Wasserstoff-, dem Wasser- und Kohlenoxydgase stattfindenden Wechselwirkungen, sowie durch den ursprünglichen Sauerstoffgehalt der die Flamme speisenden Fette, nothwendig solche Verschiedenheiten bedingt werden, dafs die Maxima und Minima der Kohlensäure und des Stickstoffes innerhalb gewisser Grenzen nicht mehr zusammenfallen können.

Das Gruben- und Wasserstoffgas zeigen in Bezug auf die Region der starken Gasbildung keine auffallenden oder wenigstens keine übereinstimmenden Veränderungen; beim Talge scheinen, während Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff sich vermindern, Elayl- und Grubengas zu wachsen. Aber beim Wachse zeigt sich nichts der Art, und die 3 vergleichenden Analysen aus 6^{mm} Höhe zeigen so bedeutende Schwankungen unter sich, dafs man es aufgeben möchte, hier nach einer Regelmäfsigkeit zu suchen. Deutlich ist blofs, dafs das Grubengas nach oben zu im Allgemeinen abnimmt,

und dasselbe läfst sich beim Wasserstoffgase in den gröfseren Höhen erkennen.

Die deutlichste Beziehung existirt, wie ein Blick auf die beiderseitigen Curven zeigt, zwischen der Kohlensäure und dem Elaylgase; sie scheinen in einem umgekehrten Verhältnisse zu einander zu stehen, und der Umstand, dafs diefs gleichmäfsig bei den ziemlich verschieden gestalteten Curven der Wachs- und der Talgflamme stattfindet, erhebt diese Beziehung wohl über allen Zweifel. Am auffallendsten ist die Uebereinstimmung in den unteren Theilen. In Bezug auf die geringere in den oberen ist zu bemerken, dafs überhaupt die Schwierigkeit und Unsicherheit beim Sammeln der Gase dort weit bedeutender ist, indem eine geringe Schwankung der Flamme, wenn das Saugrohr im engeren Theile des inneren Kegels steht, sogleich eine bedeutende Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Gases bewirken mufs, denn es versteht sich von selbst, dafs in ähnlicher Weise, wie von unten nach oben, diese Zusammensetzung auch von der Axe des inneren Kegels nach den Seiten hin sich ändert.

Da 1 Mafs Elaylgas bei seiner vollständigen Verbrennung 2 Mafs Kohlensäure und 2 Mafs Wasserdampf giebt, die Kohlensäure also in diesem Falle im doppelten Verhältnisse zu-, als das Elaylgas abnehmen müfste, so scheint es, dafs hier gerade die Hälfte der Kohle frei ausgeschieden wird, wie diefs ja auch bekanntlich bei der Zersetzung dieses Gases durch Hitze in Kohle und Grubengas stattfindet. — Diefs Verhältnifs deutet zugleich darauf hin, dafs wenn nicht aller, so doch der gröfste Theil des Kohlenwasserstoffes C_nH_n als Elayl $= C_4H_4$ darin enthalten seyn dürfte.

Gleichwohl sind, wenn man die numerischen Werthe betrachtet, die Abweichungen von dem eben erwähnten Verhältnisse nicht so gering, als es auf den ersten Blick scheinen möchte; die Summen der Kohlensäure- und Elaylmengen,

die sich stets gleich bleiben sollten, variiren beim Wachse zwischen 63,8 und 69,4, beim Talge gar zwischen 61,1 und 71,1. Diese Unregelmäfsigkeiten gleichen sich aber auffallender Weise aus, wenn man das *Kohlenoxyd* mit hinzuzieht. Und ist das Letztere ein Product der Oxydation von aufsen, so kann man es in der That als der Kohlensäure äquivalent betrachten, in die es sich bei Zutritt von mehr Sauerstoff ohne Volumveränderung verwandelt haben würde und mit deren Curve die seinige die gröfste Aehnlichkeit hat, nur dafs es langsamer als die Kohlensäure zunimmt, weil es ja stets wieder zur Bildung derselben verwandt wird. Im Allgemeinen beträgt das Kohlenoxyd etwas mehr als die Hälfte der Kohlensäure, jedoch mit solchen Abweichungen, dafs sich ein constantes oder regelmäfsig ab- und zunehmendes Verhältnifs nicht erkennen läfst.

Die Summen der drei genannten Stoffe stellen sich dann wie folgt :

	— 3mm	0mm	2mm	4mm	6mm	8mm	Mittel	10mm
Wachs .	84,556	85,575	85,106	84,072	83,167	85,813	84,381	87,932
Talg . .	86,554	83,721	84,127	84,844	88,646	9mm	84,498	89,806

Aus dieser Tabelle ergiebt sich 1) dafs, bis zur Höhe von 7 bis 8mm von unten auf, die genannte Summe auf und ab schwankt innerhalb enger Grenzen, die, wenn auch für Beobachtungsfehler zu weit, doch kaum die allgemeine Gültigkeit des obigen Schlusses gefährden; und 2) dafs, wie es bei beiden übereinstimmend der Fall ist, in gröfserer Höhe jene Summe wächst, und zwar durch Ueberwiegen der Oxydationsproducte. Hier sind demnach wahrscheinlich schon andere Processe durch die gröfsere Hitze eingeleitet; aufserdem ist es auch möglich, dafs die Abweichung theilweise von dem eben erwähnten Einflusse der Schwankungen der Flamme

beim Sammeln des Gases herrührt. Uebrigens ist nicht zu vergessen, dafs, da noch fortwährend Elaylgas neu gebildet wird, die beiden Oxyde des Kohlenstoffes nicht mit demselben Schritt halten könnten, wenn nicht aufserdem noch für sie die oben (S. 34) angeführten Quellen bestünden, und es ist merkwürdig genug, dafs sich diese beiden Umstände gerade gegenseitig aufheben.

Eine nothwendige Bedingung zum vollständigen Verständnifs der Flammenbildung wäre die Kenntnifs des Wassergehaltes der Gase, aber diese Bestimmung bietet unüberwindliche Schwierigkeiten dar, da es unmöglich ist, das Wasser getrennt von den gleichzeitig gebildeten condensirbaren Producten scharf zu trennen. Bei einem sauerstofffreien Brennmaterial liefse sich der Wassergehalt leicht berechnen, unter der Annahme (die in den meisten Fällen nicht wesentlich von der Wahrheit abweichen dürfte), dafs der von aufsen zugeführte Sauerstoff nur auf die Bildung desselben und der beiden Kohlenstoffoxyde verwandt würde. Allein bei sauerstoffhaltigen, wie Talg oder Wachs, ist diefs nicht thunlich, da dieselben bei der Zersetzung nicht auf einmal in jene Oxyde und Kohlenwasserstoffe zerfallen, sondern sich erst eine Anzahl Zwischenproducte von veränderlichem Sauerstoffgehalte bilden. Ich habe indessen in nachstehender Tabelle versuchsweise das Verhältnifs des in den Kohlenstoffoxyden enthaltenen Sauerstoffs zu dem dem Stickstoff entsprechenden mitgetheilt, als wenigstens einen Anhaltspunkt für die Wasserbestimmung bietend. Es zeigen sich hier beim Talge in Bezug auf die Sauerstoffmenge, die noch für die Wasserbildung übrig bleibt, ganz sonderbare, unregelmäfsige Sprünge, während beim Wachse ein ziemlich regelmäfsiges Aufsteigen stattfindet.

Wachs :

	— 3mm	0mm	2mm	4mm	6mm	8mm	10mm
Dem Stickstoff entsprechender Sauerstoff .	16,869	17,331	16,989	17,012	18,895	19,618	20,317
In den Kohlenstoffoxyden enth. Sauerstoff	13,628	12,709	12,885	12,917	12,877	14,228	14,277
Auf Wasserbildung verwendbarer Sauerstoff .	3,241	4,622	4,104	4,095	6,018	5,390	6,040

Talg :

	— 3mm	0mm	2mm	4mm	6mm	9mm
Dem Stickstoff entsprechender Sauerstoff .	16,867	16,857	15,649	17,079	19,168	20,132
In den Kohlenstoffoxyden enth. Sauerstoff .	13,866	9,433	13,746	13,581	14,020	17,288
Auf Wasserbildung verwendbarer Sauerstoff .	2,501	7,424	1,903	3,333	5,148	2,844

Ich wende mich nun zur Bestimmung der die einzelnen Flammentheile im Allgemeinen characterisirenden Vorgänge, wie solche sich aus den vorstehenden Resultaten am Wahrscheinlichsten ergeben dürften; zugleich mit Bezugnahme auf die in dieser Hinsicht bisher angenommenen, sowie die von Volger (s. o.) neuerlich aufgestellten Ansichten.

Was zuvörderst die blaue Zone an der Basis der Flamme, die Hülle, betrifft, so ist wohl zuerst von Plattner (Probirkunst mit dem Löthrohr, S. 11 in der 2. Aufl.) ausgesprochen worden, dafs dieselbe aus dem schon bei der ersten und schwächsten Einwirkung der Hitze gebildeten Kohlenoxyd- und wenigem Kohlenwasserstoffgase gebildet werde, welche als solche mit schwach leuchtender Flamme verbrennen würden. Volger erklärt diese Angaben zwar für unrichtig, sagt aber doch selbst, dafs die „Flammenknospe", die nichts anderes sey als die noch „unaufgebrochene" Hülle, durch Zersetzung des Glycerins entstehe, welches, in Kohlenoxyd- und

Leuchtgas zerlegt, sogleich ohne Abscheidung von Kohle verbrenne, was also im Wesentlichen ganz dasselbe sagt. Volger vergifst aber hierbei, dafs die Hülle eine ganz allgemeine Erscheinung, und keineswegs auf die glycerinhaltigen Fette oder analoge Stoffe beschränkt ist; Paraffin, Terpentinöl, Weingeist, Holzfaser zeigen ganz die gleiche Erscheinung.

Plattner bemerkt (a. a. O. S. 12), dafs der blaue Kegel der Oxydationsflamme des Löthrohrs mit der Hülle identisch sey. *) Bei diesem blauen Kegel kann aber von einer „ersten und schwächsten Einwirkung" nicht wohl die Rede seyn. Die Ursache des Nichtleuchtens mufs daher in etwas Anderem, als der chemischen Beschaffenheit der brennbaren Gase gesucht werden.

Schon H. Davy hat als Ursachen der Abnahme der Leuchtfähigkeit einer Flamme zweierlei angegeben; nämlich einestheils Temperaturerniedrigung, und ferner Verdünnung der mit leuchtender Flamme verbrennenden Gasart mit einer beim Verbrennen weniger leuchtenden, oder ganz unver-

*) Volger bestreitet diefs und macht die sonderbare Annahme, der blaue Kegel der Oxydationsflamme sey der innere Kegel der normalen Flamme, einzig aus dem Grunde, weil man, wie er sagt, die Löthrohrspitze in diesen Theil (oder in seine „innere Mütze") tauche und denselben so „herausblase" — wobei er also die chemische Bedeutung dieses „Blasens" ganz aufser Acht läfst. Der Beweis für Plattner's Ansicht läfst sich jedoch sehr leicht führen. Schon bei dem Oxydationskegel an einer Löthrohrlampe läfst sich, *sofern man richtig bläst*, derselbe ohne Weiteres als eine Verlängerung der Hülle erkennen; weniger gut bei einer Kerzenflamme. Richtet man auf eine regelmäfsige Flamme, am besten von unten her, einen anfangs schwachen, nach und nach stärker werdenden Luftstrom, so beobachtet man in umgekehrter Ordnung ganz dieselben Erscheinungen, die Volger beim Anzünden einer Kerze beschreibt; es verschwindet nach und nach der leuchtende Theil gänzlich, während die oberen Ränder der Hülle sich zusammenziehen und endlich schliefsen, wo dann unverkennbar der Oxydationskegel, nur in etwas anderer Gestalt, übrig bleibt.

brennlichen. Es sind aber hier eigentlich zwei ganz verschiedene Einwirkungen zu unterscheiden. Ein Gas, das in der Luft unter Ausscheidung von Kohle verbrennt, wird diese Kohle ausscheiden, mag die äufsere Luft warm oder kalt seyn; der Unterschied wird hauptsächlich in derjenigen Temperatur liegen, zu der die ausgeschiedene Kohle in der Flamme erhitzt wird. Eine von aufsen abgekühlte Flamme verkleinert sich aber und leuchtet weniger, insofern bei der verhältnifsmäfsig niedrigen in ihr herrschenden Temperatur ein Theil des Kohlenstoffes Gelegenheit findet, unverbrannt zu entweichen. Die andere und zwar hauptsächlichste Ursache der verminderten Leuchtkraft liegt aber darin, dafs die Ausscheidung von Kohle überhaupt unterdrückt wird, und diefs findet statt, sobald hinlänglicher Sauerstoff zutreten kann, um sowohl Wasserstoff als Kohle unmittelbar zu oxydiren, es sey diefs im Eudiometer, wo z. B. Elaylgas mit einem grofsen Ueberschufs von Sauerstoff ohne erhebliche Lichtentwickelung verbrennt, oder in der offen an der Luft brennenden Flamme, die hinlänglichen Sauerstoff vorfindet, um sich vollständig zu oxydiren.

Wir haben sonach gar nicht nöthig, eine chemische Verschiedenheit des im inneren Kegel enthaltenen von dem in der Hülle verbrennenden Gase anzunehmen, welche Annahme schon bei der Kerzenflamme dadurch mifslich wird, dafs die Hülle, wie auch aus Fig. III ersichtlich, ziemlich weit an der Aufsenfläche der Flamme hinaufreicht. Der zu den unteren Theilen im Ueberflufs und durch Hitze unverdünnt zutretende Sauerstoff ist die Ursache, dafs hier nur dasselbe bläuliche Licht, wie bei dem blauen Kegel der Löthrohrflamme sich zeigt. Beide Erscheinungen entstehen unter ganz analogen Umständen. Dafs die Hülle nur bis zu einer gewissen Höhe reichen kann, ergiebt sich hieraus von selbst; sie verschwindet da, wo bei beginnender, nach oben zu kegelförmiger Gestalt der Flamme der durch die höhere Tempe-

ratur ohnedieſs mehr aufwärts gerichtete Luftstrom von bedeutender Verdünnung die Flammenoberfläche nicht mehr, wie unten, fast senkrecht trifft, sondern mehr nur daran hinstreicht. Dazu kommt noch, daſs das nach den oberen Theilen der Flamme hin besonders stark erhitzte Kohlenoxydgas nicht mehr mit blauer, sondern mit kaum sichtbarer gelbrother Flamme verbrennen muſs. (Gmelin, Handb. d. Chem. 1843, Bd. I, S. 487.)

Bei weitem wichtiger als die blaue Hülle ist der innere Kegel der Flamme. Er bildet, wie die Analysen zeigen, den Apparat, in welchem die Gasification der von dem Dochte aufsteigenden Destillationsproducte vor sich geht und von dem aus die leuchtende Hülle gespeist wird. Zu dem Inhalte desselben gesellen sich die mit dem atmosphärischen Stickstoff gemengten Oxydationsproducte der brennenden Hülle, die von der umgebenden Luft fast widerstandslos durchströmt wird. Dabei wird diese Luft auf dem Wege durch eben jene brennende Hülle ihres freien Sauerstoffs vollständig beraubt, der nur in der Form von Wasserdampf und Kohlenstoffoxyden den inneren Kegel erreichen kann. Das gegenseitige Verhältniſs der hier durch die trockene Destillation erzeugten Gase wird durch die neu hinzukommenden ein anderes, ein neues Gleichgewicht der oxydirenden verbrannten und der reducirenden verbrennlichen Stoffe stellt sich her, und als Resultat aller Wechselwirkungen entstehen die untersuchten Gasgemenge, deren Zusammensetzung daher in jeder Höhe des inneren Kegels eine andere seyn muſs. Es bedarf nur eines Blickes auf die Zahlenresultate oder die graphische Darstellung unserer Analysen, um sich zu überzeugen, daſs die chemischen Vorgänge im Innern des Flammenkegels nicht ihrem Wesen, sondern nur ihrem Umfang nach wechseln. Alle die Vorstellungen, welche man sich von dem örtlich getrennten Auftreten einzelner Gase in den verschiedenen

Theilen der Flamme gemacht hat, sind dadurch von selbst beseitigt.

Die leuchtende Hülle, oder die glühende brennende stetig erneuerte Gaswand, welche den inneren Kegel allseitig umschliefst, entspricht dem eigentlichen Verbrennungsapparate der Flamme, von dem der Lichteffect ausgeht. Die Vorgänge in dieser leuchtenden Gaswand müssen ganz verschieden seyn von denen des inneren Kegels. Es läfst sich zunächst nicht verkennen, dafs die nach aufsen gekehrte Seite dieser Wand noch freien Sauerstoff enthalten mufs, denn die entgegengesetzte, dem inneren Kegel zugekehrte, noch lebhaft verbrennende Seite derselben empfängt nur von aufsen her das die Verbrennung unterhaltende Gas, welches mithin die brennende Gasschicht eine Strecke weit durchdringen mufs. Zwar ist auch eine Verbrennung der Kohle ohne freien Sauerstoff lediglich auf Kosten des Wasserdampfes und der Kohlensäure denkbar; allein bekannte thermochemische Erscheinungen lehren uns, dafs eine solche Verbrennung keineswegs die Ursache einer Licht- und Wärmeentwickelung seyn kann, wie sie in der leuchtenden Hülle beobachtet wird. Da der *freie* Sauerstoff der Luft während seiner Verbrennung in der leuchtenden Hülle einen namhaften Weg zurücklegen mufs, bis er in der Form von Kohlenstoffoxyden und Wasserdampf den inneren Kegel erreicht, so mufs er nach diesem Raume hin stetig abnehmen, die Lebhaftigkeit der Verbrennung aber mit dieser Abnahme gleichen Schritt halten. Daher die dunklere Färbung der oberen inneren leuchtenden Hülle, welche Waldie sowohl wie Volger veranlafst hat, hier noch einen besonderen Flammentheil anzunehmen. Auch die Gestalt der leuchtenden Hülle erklärt sich aus diesen Vorgängen leicht und einfach. Jeder höher liegende Theil der Flamme empfängt von dem unter ihm liegenden die daselbst gebildeten Verbrennungsproducte, die sich mit den an Ort und Stelle erzeugten

Gasen mischen. Durch diesen Umstand und durch den fortwährenden Verbrauch der Destillationsproducte des inneren Kegels wird die Flamme nach der Spitze hin immer ärmer an brennbaren Gasen. Die Luft, welche die höheren Theile der Flamme von aufsen her durchdringt, kann daher bei dieser stetigen Abnahme der oxydirbaren Stoffe einen immer weiteren Weg in der brennenden Gaswand durchlaufen, ehe der freie Sauerstoff vollständig verschwindet, d. h. die Dicke der brennenden Gaswand oder, was dasselbe ist, der leuchtenden Hülle mufs nach der Spitze der Flamme hin zunehmen, und darin liegt der Grund, warum die leuchtende Hülle nach unten als ein hohler, nach oben dagegen als ein massiver Kegel erscheint. Zieht man die Analysen zu Rathe, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs die mit der Zerlegung des Elayls verbundene, die Helligkeit der Flamme bekanntlich bedingende Kohlenausscheidung fast ausschliefslich in der leuchtenden Hülle erfolgt. Da das Elayl durch Abscheidung von Kohle in Wasserstoff oder Grubengas übergehen würde, so müfste die Verringerung des ersteren Gases mit der Vermehrung der beiden letzteren gleichen Schritt halten. Ein Blick auf die Curven zeigt aber, besonders bei den Wachsgasen, dafs eine solche Beziehung nicht stattfindet. Man wird daher mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen können, dafs auch im Elayl der Wasserstoff wie in fast allen übrigen Wasserstoffverbindungen leichter und früher verbrennt als die Kohle.

Der eigentliche Reductionsraum der Flamme liegt daher in der dem inneren Kegel zugekehrten Grenze der leuchtenden Flammenspitze, während die reducirenden Wirkungen nach der gegenüberliegenden Grenze hin allmälig in dem Mafse abnehmen müssen, als der mit der freien Kohle verbrennende freie Sauerstoff zunimmt. Diese Vorgänge finden sich in der Löthrohrflamme wieder, deren Reductionsraum bekanntlich

nicht plötzlich, sondern allmälig in den Oxydationsraum durch eine Reihe von Zwischenphasen übergeht, in welchen sich die reducirende Kohle und der oxydirende Sauerstoff den Vorrang streitig machen. Es wird dadurch erklärlich, warum leichter reducirbare Stoffe viel näher nach der Oxydationsflamme hin noch reducirt werden, schwerer reducirbare dagegen dem inneren Kegel viel näher gerückt werden müssen, um ihres Sauerstoffs vollständig beraubt zu werden. Was endlich den Schleier der Flamme anbelangt, so läfst sich leicht erweisen, dafs er die ganze Flamme umgiebt und nicht, wie Volger meint und selbst abbildet, sich blofs an den unteren Theil desselben anschliefst. Schon wenn man eine Schablone von der Form der Flamme so vor dieselbe hält, dafs dadurch die Blendung beseitigt wird, ist diefs deutlich wahrzunehmen; noch besser aber, wenn man auf den Docht ein Natronsalz oder etwas Phosphorsäure bringt, wodurch sich der Schleier selbst dem unbeschützten Auge ganz deutlich begrenzt zeigt. Nur nach der Spitze der Flamme hin ist er etwas dicker, als an den Seiten, und eben so verdünnt er sich etwas an der Basis der Flamme. Ueber die chemische Bedeutung dieses Flammentheils ist kaum ein Zweifel möglich. Er besteht, wie schon die Löthrohrflamme zeigt, aus glühender atmosphärischer Luft, gemengt mit den letzten Verbrennungsproducten der Flamme. Seine Farbe ist die des schwach glühenden Stickstoffs.

Es bleibt mir noch übrig, ein paar Worte über die Temperatur der Flamme hinzuzufügen.

Die bedeutenden Temperaturdifferenzen in den verschiedenen Flammentheilen wurden früh bemerkt; Davy, Sym, Murray, Porret u. A. wiesen theils durch Glühversuche mit eingeführten Drähten, theils durch Einbringung schmelz- oder zersetzbarer Stoffe, wie Phosphor, Schiefspulver und selbst Knallsilber, nach, dafs in dem inneren Kegel eine

verhältnifsmäfsig sehr niedere Temperatur herrscht, die höchste dagegen im Schleier, und zwar nach der Meisten Meinung an der Spitze, nach Berzelius hingegen an einer Stelle etwa in der halben Höhe der Flamme. Indessen scheint Becquerel der Erste gewesen zu seyn, welcher die Temperatur in den verschiedenen Theilen genauer zu messen suchte; er führte die Verbindungsstelle eines thermoëlectrischen Elementes in die verschiedenen Theile der Flamme, und berechnete aus den resp. Stromstärken die entsprechenden Temperaturen. Er fand so für die Weingeistflamme folgende als die höchsten Temperaturen, die ein Platindraht von 0,2 Millim. Dicke darin annehmen kann : Im Schleier, an der oberen Grenze der Hülle (also noch unterhalb der Stelle, wo nach Berzelius die höchste Temperatur stattfindet) = 1350° C. Im leuchtenden Theil = 1080° C. Im inneren Kegel = 780° C. In Bezug auf die letztere Temperaturangabe bemerkt er, es sey dieselbe offenbar zu hoch, da der Draht durch die äufseren heifseren Theile gesteckt und durch Wärmeleitung natürlich die Löthstelle stärker erhitzt wurde, als der eigentlich im Innern herrschenden Temperatur entsprach. — Vielleicht würde die Einführung einer thermoëlectrischen Nadel von *unten*, wie diefs bei meiner Lampe mit der Saugspitze geschieht, entscheidendere Resultate geben, obwohl stets die bedeutende Wärmeleitung des Metalls Schwierigkeiten verursachen wird.

Einen geringeren Werth noch als diese Bestimmungen haben die Temperaturmessungen durch kleine, in die Flamme gebrachte Metallkörner von bekanntem Schmelzpunkt, denn für den leuchtenden Theil der Flammen, die viel Rufs ausscheiden, wird jede derartige Bestimmung illusorisch, weil die eingeführten Körner sich sogleich mit schlecht leitendem Rufs von grofsem Ausstrahlungsvermögen beschlagen und damit allen Temperaturbestimmungen ein Ende gemacht wird.

Ist einmal die Zusammensetzung der in den verschiedenen Flammentheilen enthaltenen Gase bekannt, mithin auch die Veränderungen, die dieselben der Reihe nach durch Oxydation erfahren, so liegt es nahe, aus der bekannten Wärmemenge derselben beim Verbrennen die Temperatur zu berechnen, die einer aus solchen Gasen bestehenden Flamme entspricht, da nach neueren Untersuchungen Regnault's (Compt. rend. XXXVI, 686) die Wärmecapacität der Gase nicht, wie man bisher annahm, mit dem Drucke und der Temperatur sich ändert.

Beständen die Flammengase aus einem homogenen, Sauerstoff im Ueberschufs enthaltenden Gasgemenge, so würde sich deren Temperatur bei der Verbrennung mit aller Schärfe theoretisch berechnen lassen. Allein so einfach stellen sich die Verhältnisse bei einer Lichtflamme nicht dar, da die Gase selbst mit der Höhe verschieden und keineswegs gleichförmig mit Luft gemengt sind. Die Verbrennungswärme der tiefer liegenden Flammentheile addirt sich theilweise zu der ihrer Gröfse nach verschiedenen Verbrennungswärme der höher liegenden, und zwar in einer stetigen Folge, die eine unentwirrbare Complication unbekannter Elemente in sich schliefst. Ich habe daher darauf verzichtet, die Flammentemperaturen des in den verschiedenen Höhen des inneren Kegels geschöpften Gasgemenges zu berechnen, weil sie für die Bestimmung der in den Flammentheilen herrschenden Temperatur ganz werthlos sind.

Ich schliefse mit einigen Bemerkungen über die Verschiedenheiten, welche die einerseits mit Wachs, andererseits mit Talg gespeisten Flammen darbieten.

Die Lichtstärken der Flammen gleicher Wachs- und Talgkerzen verhalten sich nach Peclet (Knapp's Technologie I, 165) wie 13,6 : 7,5; dabei ist die Flamme der Letzteren

trübe gelblich, verbreitet öfters einen unangenehmen Geruch und raucht sehr leicht; während die des Wachses eine hohe Weifse besitzt, dabei schlanker und weniger an einer bestimmten Stelle ausgebaucht ist, als die des Talges, wenn man beide zu ihrer höchsten Entwickelung bringt, nämlich wenn der frische, unverkohlte Docht so hoch steht, als es angeht, ohne dafs die Flammen rufsen; wobei zugleich die Wachsflamme einen höheren Docht verträgt, als die andere *).

Dafs dieser Unterschied nicht in der elementaren Zusammensetzung allein, sondern vornehmlich in dem Mifsverhältnifs zwischen Zufuhr und Zersetzung des Brennmaterials einerseits und dem Zutritt des verbrennenden Sauerstoffs andererseits begründet ist, liegt auf der Hand und ist vielfach ausgesprochen worden. Für jede Flamme ist ja das Mafs des nöthigen Sauerstoffs ein anderes : bei hinlänglich spärlichem Zutritt desselben scheidet jede überhaupt kohlenstoffhaltige Flamme Kohlenstoff aus, während bei übermäfsigem auch die kohlenstoffreichste zur blauen Löthrohrflamme wird.

Der Unterschied in der elementaren Zusammensetzung giebt sich in der Analyse der Gase deutlich zu erkennen; der bedeutende Kohlensäuregehalt in den unteren und die rasche Zunahme desselben in den oberen Theilen der Talgflamme erinnern sogleich daran, dafs der ursprüngliche Sauerstoffgehalt dieses Brennmaterials fast doppelt so grofs ist, als beim Wachse. Aber fast das gleiche Verhältnifs findet sich auch bei der Stearinsäure, deren Flamme demungeachtet an Lichtstärke der des Wachses kaum nachsteht. In dem *Oelsäure*gehalt des Talges liegt also die Ursache des Unter-

*) Aus dieser gröfseren Schlankheit aller Theile der Wachsflamme erklärt sich, warum das Saugrohr, bei noch überdiefs etwas gröfserer Weite, in ihr nicht so nahe an den Punkt gelangen konnte, wo das Elaylgas aufhört, wie bei der Talgflamme, deren Kegel viel stumpfer ist.

schiedes, und hier kommt zweierlei in Betracht: die übermäfsige Zufuhr, wegen des niederen Schmelzpunktes, von geschmolzenem Brennmaterial, und dann die leichtere Zersetzbarkeit desselben. Während bei der Wachsflamme bis zu 4^{mm} Höhe die Elaylbildung ganz gleichmäfsig fortgeht, um gerade den Verbrauch zu ersetzen, hat sich bei der Talgflamme schon bei 0^{mm} die gröfste Menge Elayl gebildet, die dann sogleich rasch abnimmt, und zwar, nach dem bedeutenden Grubengasgehalte zu urtheilen, mehr, als beim Wachse, durch blofse Zerlegung in der Hitze, ohne gleichzeitige Oxydation. *Wie* aber eigentlich die geringere Lichtstärke entsteht, wage ich nicht im Einzelnen zu erklären; man stellt sich gewöhnlich vor, dafs Abkühlung durch die lebhaften Zersetzungsprocesse, und dann mangelnder Zutritt von Sauerstoff (wonach sowohl die Kohle nicht zu so lebhaftem Glühen gelangt, als auch zum Theil unverbrannt entweichen kann) dieselbe bedinge; aber immerhin bleibt es sehr sonderbar, dafs das Talggas mit 19 pC. Elayl, das *aufserhalb* der Flamme, nach gewöhnlichen Voraussetzungen, als Leuchtgas ungleich schätzbarer seyn würde, als das Wachsgas mit 15 pC., *innerhalb* derselben unter scheinbar so wenig verschiedenen Umständen einen so viel geringeren Lichteffect hervorbringt.

Dafs der Unterschied in der Natur der gebildeten Einfachkohlenwasserstoffe liegen sollte, ist auch nicht wahrscheinlich; da alle polymeren Verbindungen dieser Art doch zuletzt, nachdem sie in immer niederere Glieder der Reihe sich umgesetzt haben, der gleichen Zersetzung in Grubengas und Kohle unterworfen sind; aufserdem kann man ja auch durch zweckmäfsige Regelung des Sauerstoffzutrittes (durch Zuggläser, Argand'sche Brenner u. s. w.) das Licht des Talges dem des Wachses ganz gleich machen. Jedenfalls scheinen hier noch andere Umstände im Spiele zu seyn, deren Erforschung für die Beleuchtungsgewerbe vielleicht nicht unwichtig

seyn würde. Das genaue Studium des gegenseitigen Verhaltens der betreffenden Gase zu einander unter verschiedenen Mengen- und Temperaturverhältnissen möchte vielleicht am ehesten zu einer befriedigenderen Lösung dieser Frage führen.

Bei anderen Brennmaterialien, die keine entsprechenden Zersetzungen erleiden, ist natürlich die Beschaffenheit der Flamme auf das Mannichfaltigste modificirt. Sehr gewöhnlich ist der leuchtende Theil unterdrückt, seltener der Schleier; der innere Kegel hingegen kann der Natur der Sache nach niemals fehlen, und auch die Hülle ist fast immer repräsentirt, als der Theil, wo das noch unverdünnte brennbare Gas bei niedriger Temperatur mit Luft von vollem Sauerstoffgehalte in Berührung kommt.

So besitzt die Flamme des Kohlenoxyds deutlich den dunkeln Kegel (hier das noch kältere, unentzündete Gas enthaltend), Hülle und Schleier; der letztere ist gelbroth und nicht scharf abgegrenzt von der umgebenden Luft; die Hülle ist dunkelblau. Ebenso beim Schwefel; hier ist die Hülle *blau*, der Schleier *violett-röthlich*, die Farbe, mit der zuvor stark erhitztes Schwefelgas verbrennt.

Bei der Weingeistflamme, Fig. V, sind alle 4 Theile vorhanden, nur ist der innere Kegel wegen der Leichtflüchtigkeit des Brennmaterials sehr grofs, die leuchtende Mütze bildet wegen sehr geringer Ausscheidung von Kohlenstoff nur einen ganz dünnen Kegelmantel, und wegen Abwesenheit der Blendung erscheint der Schleier ungewöhnlich ausgedehnt.

Schliefslich erlaube ich mir noch, Herrn Prof. Bunsen in Heidelberg für dessen freundlichen Rath bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank abzustatten.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahr 1854 in den Annalen erschienenen Abhandlungen.

A. Physik.

Thermochemische Untersuchungen.

J. Thomsen*) hat seine im vorjährigen Berichte**) erwähnten Arbeiten über Wärmeentwickelung beim chemischen Processe fortgesetzt. Seine experimentellen Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf die Bestimmung der Wärmewirkung, welche bei Mischung von Säuren mit wässerigen Lösungen von Basen, sowie bei der Einwirkung von Metallen auf Wasserdampf oder von Wasserstoff auf Metalloxyde eintreten. Thomsen geht dabei stets von der Ansicht aus, dafs die bei der Vereinigung oder Trennung zweier Körper erfolgende Wärmeentwickelung oder -bindung ein directes Mafs der hierbei ins Spiel tretenden Affinitäten sey.

Bei den Mischungsversuchen enthielt ein erster Behälter A Gramme Säure, Salz oder dergl., und a Gramme Wasser, die Temperatur war t_a; ein zweiter Behälter enthielt B Gramme Säure, Salz oder dergl, und b Gramme Wasser, die Temperatur der Lösung war t_b. War nun die Temperatur nach der Mischung t_c, die der umgebenden Luft T, so konnte die Wärmewirkung R, in den bekannten Wärmeeinheiten ausgedrückt, für Thomsen's speciellen Apparat nach der Formel:

*) Pogg. Ann. XCI, 83 u. XCII, 34.

**) Diese Annalen LXXXVIII, 141.

$$R = (1{,}03\ b + 38)(t_c - t_b) + \{t_c - t_a + 0{,}03\ (t_a - T)\}\ a$$

berechnet werden. Mischungen mit Wassermengen von verschiedener Temperatur bestätigten die Zuverlässigkeit der Methode. Die Lösungen wandte Thomsen übrigens so verdünnt an, dafs er der Berücksichtigung ihrer besonderen specifischen Wärme sich überheben und sie in der Rechnung derjenigen des Wassers gleichsetzen konnte.

In der ersten Versuchsreihe wurde 1 Aeq. Natron, in 500 Grm. Wasser gelöst, nacheinander mit ½, ¾, 1, 1½, 2, 4 Aeq. Schwefelsäure, diese jedesmal in 1000 Grammen Wasser gelöst, gemischt. Ihre Resultate waren folgende :

$NaO + aq., SO_3 + aq.$

Aequiv. Schwefelsäure	½	¾	1	1½	2	4
Wärmeeinheiten	678	1332	1921	1915	1928	1902

Da die Wärmewirkung die nämliche bleibt, ob man 1, 2 oder 4 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Basis in Berührung bringt, so geht hieraus hervor, dafs saure Salze in der wässerigen Lösung nicht existiren. Bis zu dem Zustandekommen der Verbindung von 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Basis sind die Wärmewirkungen der Säuremengen nahe proportional. Aehnlich verhält es sich bei Mischung von Schwefelsäure mit Kalilösung :

$KaO + aq., SO_3 + aq.$

Aequiv. Schwefelsäure	½	¾	1	2
Wärmeeinheiten	621	1235	1921	1906

Nicht alle Säuren besitzen, wie Thomsen bemerkt, das Vermögen der Schwefelsäure, die Basen mit einem bestimmten Aequivalente vollständig zu neutralisiren. Bei Mischungen von Borsäure mit Natronlösung z. B. nimmt, wie die folgenden Versuche lehren, die Wärmewirkung mit der wachsenden Borsäuremenge fortwährend zu :

$NaO + aq., BO_3 + aq.$

Aequiv.	Wärmeeinheiten	Aequiv.	Wärmeeinheiten
½	225	½	1309
¾	453. 456	2	1415
¾	922. 899	½	1459
1	1218. 1280	4	1468

Nennt man n das Verhältnifs der Sauerstoffmenge in der Borsäure zu derjenigen im Natron, so ist die Wärmeentwickelung für jedes Aeq. Natron :

n = ½	225	n = 4	1309
1	454	6	1415
2	909	8	1459
3	1253	12	1468

Anfänglich steigt die Wärme nahezu n proportional, bis die Sauerstoffmenge in der Borsäure die Doppelte von derjenigen in der Basis ist; von da an aber ist die Steigerung bedeutend kleiner; ein ähnliches Verhältnifs, wie es bei den Mischungen von Alkalien mit Wasser beobachtet wurde.

Die Kieselsäure verhält sich der Borsäure sehr ähnlich, nur kann sie nicht in wässeriger Lösung angewendet werden. Thomsen arbeitete defshalb mit kieselsaurem Kali, welchem er gröfsere oder kleinere Mengen Kali zusetzte, ersteres jedesmal in 500, letzteres in 1000 Grammen Wasser gelöst. Es ergab sich bei Mischung von

1 KO	mit	1	$(SiO_2)_4KO$	die	Wärmewirkung	300
½ KO	„	„	„	„	„	„	416
3 KO	„	„	„	„	„	„	525
3½ KO	„	½	$KO(SiO_2)_4$	„	„	570

Die Verbindungswärme des angewendeten kieselsauren Kalis bestimmte Thomsen durch Zersetzung desselben mittelst Salpetersäure. Es ergab sich

$NO_5 + aq., KO + aq. - \{(SiO_2)_4 + aq., KO + aq.\} = 604$

und da die Verbindungswärme des Salpeters 1643 ist, so folgt die des kieselsauren Kalis = 1039. Addirt man diese

Gröfse zu den oben gefundenen Werthen und reducirt auf 1 Aequiv. Kali, so erhält man für

Aeq. SiO_2 + aq. :	½	1	1½	2	4
Wärmeeinheiten	201	391	546	669	1039

Die entwickelte Wärme steigt in einem geringeren Verhältnifs, als die Menge der mit dem Kali verbundenen Kieselsäure. Da aber die Proportionalität sowohl bei der Borsäure, als bei der Kieselsäure bis zu der Grenze annähernd besteht, bei welcher der Sauerstoff der Säure das Doppelte von demjenigen der Basis beträgt, so glaubt Thomsen daraus schliefsen zu dürfen, dafs das Aequivalent beider Säuren nach der Formel RO_2 zu schreiben sey.

Zur Untersuchung der Phosphorsäure wurde 1 Aequiv. derselben in 500 Grammen Wasser gelöst und nach einander mit 1 bis 5 Aequiv. Natron, in 1000 Grammen Wasser gelöst, gemischt. Es ergab sich für 1 Aeq. Säure :

PO_5 + aq., NaO + aq.

Aequiv. Basis	1	2	3	4	5
Wärmeeinheiten	1872	3398	4133	4230	4293
Unterschiede	1872	1526	735	97	63

Offenbar ist die Säure durch das dritte Aeq. Basis noch nicht vollständig gesättigt, da sie mit dem 4. und 5. noch 160 Wärmeeinheiten entwickelt. Uebrigens weichen Thomsen's Resultate insofern von denjenigen Graham's ab, als letzterer gefunden hatte, dafs das zweite und dritte Aequivalent Basis bei ihrer Vereinigung mit der Phosphorsäure gleich viel Wärme entwickeln, während nach den obigen Versuchen das dritte nicht einmal halb so viel entwickelt, als das zweite.

Thomsen nennt die Säuren, bei welchen bei einer bestimmten Verbindungsstufe die Wärmewirkung eine Grenze findet, also ein bestimmter Sättigungspunkt angezeigt wird, wie diefs z. B. bei der Schwefelsäure und Salpetersäure der

Fall ist, vollständige Säuren, andere, bei welchen eine solche scharfe Begrenzung der Verbindungswärme und Sättigung nicht gefunden werden kann, wie bei der Borsäure, Kieselsäure und der Phosphorsäure, unvollständige Säuren, und bemerkt, dafs diese beiden Klassen auch ein verschiedenes Verhalten bei der gegenseitigen Zersetzung zu erkennen geben.

Wenn die Verbindungswärme der Schwefelsäure mit Kali = 1921, diejenige der Salpetersäure = 1643, so müfsten bei vollständiger Zersetzung eines Aeq. des salpetersauren Salzes durch Schwefelsäure 1921 — 1643 = 278 Einheiten frei werden. Diefs ist aber nicht der Fall, vielmehr steigt die Wärmewirkung bei Zusatz von 1, 2, 3, 4 Aeq. Schwefelsäure zu 1 Aeq. des salpetersauren Salzes allmälig, ohne jedoch jene Grenze zu erreichen, so dafs man durch diesen Vorgang an die Berthollet'sche Theorie erinnert wird. Danach müfsten, wenn 1 Aeq. salpetersauren Kalis durch 1, 2, 4 Aeq. Schwefelsäure zersetzt würde, die Wärmewirkungen sich wie $\frac{1}{4} : \frac{2}{4} : \frac{4}{4}$ verhalten. Directe Mischungen gaben Thomsen die Werthe 65, 99 und 111, welche sich jenen Verhältnissen hinreichend nähern. Aber die Wirkung der vollständigen Zersetzung ergiebt sich hieraus zu 140, anstatt, wie oben berechnet wurde, zu 278. Ob man hieraus auf noch andere dabei stattfindende, bis jetzt noch unaufgeklärte Wärmewirkungen schliefsen dürfe, wie Thomsen will, erscheint darum schon zweifelhaft, weil Favre und Silbermann *) für die Verbindungswärme des schwefelsauren und salpetersauren Kalis viel weniger verschiedene Werthe gefunden haben, als Thomsen seiner obigen Rechnung zu Grunde legt.

Bei der Zersetzung von chlorsaurem Kali durch 1 und durch 4 Aequiv. Schwefelsäure müssen die Wärmewirkungen

*) Vergl. diese Annalen LXXXVIII, 158 u. 168.

nach der Berthollet'schen Theorie sich verhalten wie $\frac{1}{3} : \frac{1}{4}$ oder wie 75 : 120. Der Versuch ergab das Verhältnifs 73 : 122.

Die Salze, deren Säure der zweiten der oben aufgestellten Klassen angehört, werden durch Säuren der ersten Klasse vollständig zersetzt. Wurde zu 1 Aeq. des doppelt borsauren Natrons $NaO(BO_2)_3$, gelöst in 1000 Grammen Wasser, nacheinander $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aequiv. Schwefelsäure, gelöst in 500 Grammen Wasser, zugesetzt, so wurden 288, 515 und 553 Wärmeeinheiten entbunden. Es ist aber der Unterschied der Verbindungswärme von schwefelsaurem und borsaurem Natron für 1 Aeq. $(NaO + aq., SO_3 + aq.) - (NaO + aq., [BO_2]_3 + aq.) = 1921 - 1415 = 506$, was in der That nahe genug mit dem Versuchsresultate 515 übereinstimmt. Bei Anwendung von $\frac{1}{2}$ Aeq. Säure erhält man zu der Zersetzungswärme noch die Verbindungswärme der frei gewordenen Borsäure mit dem unzersetzten borsauren Salze, nämlich $\frac{1}{2} . 506 + \frac{1}{2} . 53 = 280$. Da bei Anwendung von 2 Aeq. Schwefelsäure die Wirkung noch um $553 - 506 = 47$ Einheiten gröfser ist, als aus der Zersetzung des borsauren Salzes allein folgt, so läfst diefs auf eine gegenseitige Einwirkung der freien Borsäure und Schwefelsäure schliefsen, und der directe Versuch bestätigt diesen Schlufs.

Da bei Zersetzung von $\frac{1}{3}$ Aeq. des dreibasischen phosphorsauren Natrons durch 1 Aeq. Schwefelsäure 507 Wärmeeinheiten entwickelt werden, $1921 - 507 = 1414$ aber sehr nahe mit der Verbindungswärme des phosphorsauren Natrons übereinstimmt, so beweist diefs, dafs auch die phosphorsauren Salze durch Schwefelsäure eine vollständige Zersetzung erleiden. Indem Thomsen ein Gleiches für die kieselsauren Salze annahm, gelangte er mittelst Zersetzung des kieselsauren Kalis durch Salpetersäure (604) zu dem oben angewendeten Werthe der Verbindungswärme des ersteren Salzes = 1039.

Thomsen hält es für wahrscheinlich, dafs ähnliche Unterscheidungen wie bei den Säuren — nämlich in solche, welche sich in wässerigen Lösungen stets in constanten Verhältnissen mit den Basen vereinigen und sich nicht vollständig gegenseitig aus ihren Verbindungen ausscheiden können (Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorsäure), und in solche, welche in der wässerigen Lösung keine bestimmten Verbindungen mit den Basen eingehen und insofern als schwache Säuren zu betrachten sind, als sie aus ihren wässerigen Lösungen vollständig durch Säuren der ersten Gruppe ausgeschieden werden — auch bei den Basen zu machen seyen; nur hindert die Unlöslichkeit der meisten basischen Oxyde die nähere Nachweisung. In der Reihe der Oxyde sind die Säuren und Basen mit stark hervortretendem Character durch eine Reihe von Oxyden, welchen die Fähigkeit des Neutralisirens mehr oder weniger fehlt, getrennt. Gerade unter diesen letzteren Oxyden trifft man die mannichfaltigsten Verbindungen, weil in ihnen das Bestreben nach bestimmten Verbindungsverhältnissen am Wenigsten ausgesprochen ist. Thomsen rechnet zu diesen Oxyden das *Wasser* und die in den Mineralien in so äufserst zahlreichen Verbindungsverhältnissen vorkommende *Kieselsäure*. Beide Körper zeigen in ihrem thermischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit, wie der genannte Forscher näher nachweist.

In den folgenden Betrachtungen über das Verhältnifs der Metalle zum Wasser legt Thomsen Werthe der Verbindungswärmen als Mafse der chemischen Affinität der Elemente zu Grunde, bezüglich deren Aufstellung er auf seine in den Schriften der Königl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften, 5. Reihe, 3. Band, enthaltene Originalarbeit verweist. Er bemerkt, dafs jene Werthe zum Theil die Resultate eigner Versuche, zum Theil solcher von Abria, Andrews, Dulong, Favre u. Silbermann, Hefs und Andern seyen.

Das Mafs der Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff bei 100° giebt Thomsen zu 3626 an und bemerkt, die Bedingung, dafs ein Metall R den Wasserdampf zersetze, sey $(R + O) > (H + O, = 3626)$. Nun ist aber

Ag + O = 316	Pb + O = 3396
Hg + O = 1597	Fe + O = 4131
Cu + O = 2394	Zn + O = 5366

und es geht hieraus hervor, dafs nur das Eisen und das Zink den Wasserdampf zu zersetzen fähig sind.

Wenn ein Metall den Wasserdampf nicht zersetzt, mufs sein Oxyd durch Wasserstoff reducirt werden können, was in der That bei den Oxyden des Silbers, Quecksilbers, Kupfers und Bleies eintritt. Aber auch bei dem Eisenoxyd ist diefs der Fall und es mufs sonach $Fe_2 + O_3 < 3 . 3626$ seyn.

Wenn Wasserdämpfe sich zu flüssigem Wasser verdichten, werden auf jedes Aequivalent 717 Wärmeeinheiten frei, so dafs also (H + O + aq.) = 4343. Nun ist aber

Ag + O + aq. = 374	Fe + O + aq. = 4195
Hg + O + aq. = 1362	Zn + O + aq. = 5460
Cu + O + aq. = 2240	Na + O + aq. = 10493
Pb + O + aq. = 3403	K + O + aq. = 10896

Hiernach müssen Kalium, Natrium und Zink das flüssige Wasser zersetzen. Bezüglich des letzteren Metalls beruft sich Thomsen auf die Autorität von Berzelius.

Damit ein Metall die gasförmige Chlorwasserstoffsäure zersetze, mufs $(R + Cl) > (H + Cl, = 2987)$ seyn, und nach den Untersuchungen von Favre und Silbermann ist diese Bedingung für Kalium, Natrium, Zink, Eisen, Blei und Kupfer erfüllt. Da die Zersetzung trockener Salzsäure durch Kupfer erfahrungsmäfsig nicht bekannt war, hat sie Thomsen nachgewiesen. Die Zersetzung ging bei 200° mit grofser Leichtigkeit unter Entwickelung von Wasserstoff von Statten. Da nach Bestimmungen von Andrews

Hg + Cl = 3633 und nach denen von Favre und Silbermann Ag + Cl = 4395, so müfsten auch Quecksilber und Silber trockenes salzsaures Gas zersetzen, was aber bekanntlich nicht der Fall ist. Thomsen erklärt darum vom Standpunkte seiner Theorie jene Werthe für unrichtig und entwickelt seine Gründe näher.

Ist zugleich Sauerstoff zugegen, so gestalten sich die Verhältnisse anders, da jener allein schon im Stande ist, die Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, indem

$$H + O = 3626 > H + Cl = 2987.$$

Dagegen wird flüssiges Wasser im Ueberschufs von Chlor unter Sauerstoffentwickelung zersetzt. Denn es ist

$$(H + O + aq.) = 4343 < (H + Cl, aq.) = 4904.$$

Soll wässerige Chlorwasserstoffsäure durch ein Metall zersetzt werden, so mufs

$$R + Cl, aq. > 4904$$

seyn. Die Versuche aber geben:

K + Cl, aq. = 13003	Pb + Cl, aq. = 4776
Na + Cl, aq. = 12691	Cu + Cl, aq. = 3620
Zn + Cl, aq. = 7133	Ag + Cl, aq. = 1386
Fe + Cl, aq. = 5904	

Die vier ersten Metalle zersetzen demnach die wässerige Salzsäure. Das Blei zersetzt die verdünnte Säure nicht; anders aber verhält es sich mit der concentrirten Säure, da bei dieser die Verwandtschaft zum Wasser nicht überwunden werden mufs. Die Säure Cl + H + 12 HO entwickelt nach Hefs bei Verdünnung mit viel Wasser 254 Einheiten, so dafs danach der Werth Cl + H + 12 aq. sich auf 4904 — 254 = 4650 < 4776 stellt. Offenbar ist hiermit eine ganz allgemeine Ursache dafür gegeben, warum concentrirte Säuren stärker auf Metalle einwirken.

Damit ein Metall die verdünnte Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff zersetze, mufs die Oxydations-

wärme des Metalls plus der Verbindungswärme des Oxyds gröfser seyn, als die Verbrennungswärme des Wasserstoffs, indem man bei allen diesen Processen die Wärmeeffecte der Verdünnung mit Wasser mit hinzunimmt. Es mufs also seyn: $(R + O, aq.) + (RO, aq. + SO_3, aq.) > (H + O, aq., = 4343)$.

Nun ist aber:

$(Zn + O) + (SO_3, aq.) = 6873$. $(Cu + O) + (SO_3, aq.) = 3360$
$(Fe + O) + (SO_3, aq.) = 5644$. $(Ag + O) + (SO_3, aq.) = 1126$
$(Pb + O) + (SO_3, aq.) = 4516$.

Dafs Zink und Eisen die verdünnte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung zersetzen, ist längst bekannt. Versuche mit Blei lehrten Thomsen, dafs beim Kochen dieses Metalls mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffentwickelung eintritt, und diese Wirkung an Intensität gewinnt, in dem Mafse, als die Säure durch Verdampfung von Wasser sich concentrirt; dafs bei einer gewissen Concentration Schwefelwasserstoff sich entwickelt, dann Schwefel sich sublimirt und endlich die Entwickelung von schwefliger Säure beginnt.

Von concentrirter Schwefelsäure werden alle Metalle vom Silber an unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaure Salze verwandelt, daher mufs für sie alle $(R + O, SO_3HO) > (SO_3 + O + HO)$ seyn.

Die Salpetersäure löst alle Metalle vom Silber bis zum Kalium unter Bildung eines salpetersauren Salzes und Entwickelung von Stickoxyd auf, so dafs

$$3\,R + 4\,NO_5 = 3\,(RO + NO_5) + NO_2.$$

Daher die thermochemische Wirkung durch

$$3\,(RO, NO_5, aq.) - (NO_2, O_3, aq.)$$

ausgedrückt ist. Das letztere Glied ist aber 1734, daher $(RO, NO_5, aq.) > 578$ seyn mufs, und diese Bedingung ist schon für das Silber erfüllt, da $(AgO, NO_5, aq.) = 864$ Einheiten ist. Nur für Gold und Platin, welche sich in

Salpetersäure nicht lösen, mufs dieser thermische Werth geringer seyn.

Es leuchtet ein, dafs wenn Zink den Wasserstoff aus dem Wasserdampf, Wasserstoff dagegen das Blei aus dem Bleioxyd ausscheidet,

$$(Zn + O) > (H + O) > (Pb + O)$$

seyn müsse. Kann man das mittlere Glied nicht direct bestimmen, so geben die äufseren Glieder wenigstens die Grenzen an, zwischen welchen es liegen mufs. Sollten in dem Ausdruck $A > B > C$ mehre Werthe für A und C gefunden seyn, so werden die kleinsten von A und die gröfsten von C die Gröfse B am Engsten begrenzen. Von dieser Betrachtung ausgehend findet Thomsen die Grenzen, zwischen welchen die Verbindungswärme folgender Körper liegt :

$$6650 > (S + O_3 + HO) > 4457$$
$$10773 > (Fe_2 + O_3 + aq.) > 10158$$

und er macht von den für die Schwefelsäure gefundenen Zahlen Anwendung, um zu zeigen, dafs alle schwefelsauren Salze durch Wasserstoff reducirt werden. Nur bei dem schwefelsauren Kali trifft die Rechnung nicht zu, allein dieses wird auch durch Wasserstoff erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt, bei welcher die der Rechnung zu Grunde gelegten experimentellen Daten keine Giltigkeit mehr haben. Es folgt ferner aus Thomsen's theoretischen Betrachtungen, dafs Wasserstoff und leichter noch der Schwefelwasserstoff die Schwefelsäure zersetzen müssen. Endlich berechnet der genannte Forscher, dafs der Bildung von 1 Aeq. Chlorsäure eine Bindung von 1363 Wärmeeinheiten entspreche und bei der Bildung von Salpetersäure ebenfalls keine Wärme frei, sondern solche gebunden werde, daher beide Säuren durch directe Vereinigung ihrer Elemente nicht darstellbar seyen. Aehnlichem begegne man bei dem Verhalten der Kohle zum Schwefel, zum Wasserstoff und Stickstoff. Ein Aeq. Schwefel-

kohlenstoff giebt bei der Verbrennung nach Favre und Silbermann 16150 Wärmeeinheiten aus, während 2 Aeq. Schwefel 8880 und 1 Aeq. Kohle 6060 Einheiten geben. Daher für die Vereinigung von Schwefel mit Kohle zu Schwefelkohlenstoff 14940 — 16150 = — 1210 Einheiten bleiben. In der Glühhitze zeigen zwar beide Körper Verwandtschaft und vereinigen sich; es fehlt indessen an allen Anhaltspunkten, um das Mafs der Affinitäten in höheren Temperaturen zu finden.

Ein Aequivalent Cyan entwickelt nach Thomsen

durch Verbrennung der Kohle	12120	Einheiten
durch seine eigene Zersetzung	4900	„
Im Ganzen also	17020	Einheiten.

Es bilden sich aber 6 Volumina Gas, so dafs zur Erwärmung Eines Volumens 2837 Wärmeeinheiten verwendet werden. Der Wasserstoff entwickelt auf 1 Aeq. 3626 Einheiten, so dafs 1 Volum durch 1813 Einheiten erhitzt wird. Der Versuch bestätigt das Uebergewicht der Hitze beim verbrennenden Cyangas.

Electrothermochemische Untersuchnngen.

In einem früheren Bande dieser Annalen ist mitgetheilt worden, dafs Joule*) das bereits von Lenz und Becquerel festgestellte Gesetz, wonach die Wärmeentwickelung durch den electrischen Strom proportional ist dem Widerstande und dem Quadrat der Stromstärke, bestätigte und sodann mittelst electrochemischer Zersetzungen den Satz mit neuen Belegen versah, dafs bei Auflösung einer chemischen Verbindung eben so viel Wärme gebunden, als bei ihrer Bil-

*) Diese Annalen LXXXIV, 132.

dung entwickelt werde. Bei den zu diesem Zwecke unternommenen Versuchen ging Joule von der Annahme aus, dafs die durch Zersetzung gebundene plus den durch den vorhandenen Widerstand entwickelten Wärme eine constante Summe sey, entsprechend der den Strom erzeugenden chemischen (oder electrischen) Kraft. Favre *) hat es unternommen, diese Annahme experimentell zu begründen. Er bediente sich dabei eines Quecksilbercalorimeters, ganz ähnlich dem im vorjährigen Berichte beschriebenen, welches zur Messung der Verbrennungswärme, der specifischen, latenten und Absorptionswärme gedient hatte. Es konnten durch zwei Oeffnungen in das Calorimeter zwei Behälter eingesetzt werden, deren erster 50 Cubikcentimeter destillirtes Wasser, mit dem 20. Theile seines Gewichtes reiner Schwefelsäure gemischt, enthielt. Es wurden in denselben eine platinirte Kupfer- und eine amalgamirte Zinkelectrode gesenkt, welche dicht durch einen schliefsenden Kork gingen. Durch denselben ging aufserdem ein Glasrohr, bestimmt, eine genaue Aufsammlung des gebildeten Wasserstoffs zu gestatten. Ehe die Kette geschlossen war, wurde das Zink nicht im Mindesten angegriffen. Dem zweiten Behälter wurde der Strom durch Kupferdrähte zugeführt, deren Widerstand an und für sich als verschwindend gelten konnte; in dem Behälter selbst aber konnten Platindrähte von verschiedener Feinheit und Länge zwischen den Enden der Kupferleitungsdrähte entweder einfach ausgespannt, oder, um ein in den Behälter gesenktes Glasrohr in vielfachen Windungen gewickelt, angebracht werden. Waren beide Behälter in den Calorimeter gesenkt, so zeigte dieser die ganze Summe der durch den Strom in Bewegung gesetzten Wärme an. War dagegen der

*) Ann. chim. phys. [3] XL, 293.

**) Diese Annalen LXXXVIII, 155.

zweite Behälter herausgenommen, so blieb die Wärmewirkung in der Zersetzungszelle allein übrig. Die erstere Gröfse betrug für 1 Grm. entwickelten Wasserstoffgases oder 33 Grm. aufgelösten Zinks in 8 Versuchsreihen, bei welchen Platindrähte von sehr ungleicher Dicke und Länge eingeschaltet waren :

18092, 18247, 18185, 18022, 18082, 18173, 18066 und 18114,
also im Mittel 18123 Einheiten.

Nun ist aber das calorische Aequivalent des wasserfreien Zinkoxyds 42451 Einheiten, die Verbindungswärme dieses Oxyds mit verdünnter Schwefelsäure 10455, das calorische Aequivalent des Wassers 34462, und man hat

$$42451 + 10455 - 34462 = 18444 \text{ Einheiten,}$$

was hinlänglich genau mit obigem Werthe übereinstimmt, sowie mit der Gröfse 18137, welche der Calorimeter anzeigte, wenn der Widerstand aufserhalb der Zersetzungszelle gleich Null war. Die Summe der Wärme blieb demnach bei sehr ungleichen Widerständen dieselbe, nur ihre Vertheilung wechselte. Je länger und dünner die Platindrähte wurden, desto gröfser war die Wärmeentwickelung im zweiten, desto geringer diejenige im ersten Behälter, wie die folgenden Zahlen beweisen :

Dicke des Platindrahtes	Länge des Platindrahtes	Wärmewirkung im Ganzen	Wärmewirkung im Drahte	Wärmewirkung in der Zersetzungszelle
mm	mm			
0,265	0,025	18092	4965	13127
—	0,050	18247	6557	11690
—	0,100	18185	7746	10439
—	0,200	18022	9030	8992
0,175	0,05	18082	8127	9955
—	0,10	18066	9685	8381

Favre bemerkt, dafs man weder die nämliche Flüssigkeit im ersten Behälter mehrmals benutzen, noch den Versuch gleich nach Einsenkung der Electroden beginnen dürfe, wenn

man nicht zu sehr fehlerhaften Resultaten gelangen wolle. — Der genannte Forscher knüpft mehrere theoretische Betrachtungen an die angeführten Resultate. Er bemerkt, dafs durch sie die Ansicht Faraday's, wonach die Oxydation des Zinks allein den Strom in Bewegung setze und die Verbindung des Oxyds mit der Säure dabei keine Rolle spiele, widerlegt werde. Er weist nach, wie die Unmöglichkeit, Wasser mit einem einzigen Zink-Platinelement bei Anwendung von Schwefelsäure allein zu zersetzen, aus denselben folge, eben so die Möglichkeit der Wasserzersetzung, wenn noch Salpetersäure in Berührung mit dem Platin angewendet werde.

Favre geht sodann zu Erörterungen über die Theorie der galvanischen Kette über; er ist der Ansicht, dafs die Wärme, welche im Augenblick der Oxydation eines Zinkmolecüls entbunden werde, sich auf das Zink übertrage, und dafs das Wasserstoffmolecül, welches am Platin frei werde, die für den freien Zustand erforderliche Wärme dem Platin selbst entnehme, da die Flüssigkeit viel zu schlecht leite, als dafs sie die am Zink entbundene Wärme rasch genug zum Platin übertragen könne. Indem Favre nun die nach dieser Ansicht bestehende Bewegung der Wärme vom Zink durch die metallische Leitung zum Platin ohne Weiteres mit dem electrischen Strome selbst identificirt, gelangt er natürlich zu dem Schlusse, dafs die Richtung desselben der gewöhnlich angenommenen entgegen von Zink durch die metallische Verbindung zum Platin und von diesem durch die Flüssigkeit zum Zink gehe.

Ein anderes Quecksilbercalorimeter von 4 Liter Gehalt liefs Favre*) so einrichten, dafs 7 Behälter eingesenkt werden konnten, deren fünf bestimmt waren, eine galvanische

*) Compt. rend. XXXIX, 1212.

Batterie aus Paaren von platinirtem Platin und amalgamirtem Zink aufzunehmen, während der sechste zur Aufnahme der Zersetzungszelle oder des Voltameters, der siebente zur Aufnahme der Thermometerröhre bestimmt war. Aus jedem der sechs ersten Behälter erhob sich eine Röhre zum Auffangen der entwickelten Gase. Favre giebt folgende Resultate seiner mit diesem Apparate angestellten Untersuchung an :

1) Die Wärmemenge, welche durch Verwandlung von 1 Gramm Metall in schwefelsaures Salz entwickelt wurde, blieb immer die nämliche, wenn kein merklicher metallischer Leitungswiderstand vorhanden und das Voltameter nicht eingeschaltet war; und zwar war jene Wärmemenge ganz dieselbe, welche auch ohne den electrischen Strom durch jene chemische Veränderung entwickelt worden wäre.

2) Die Wärme, welche in den metallischen Leitern entwickelt wird, ergänzt die in den einzelnen Zellen entbundenen Wärmemengen zu der unter Nr. 1 angegebenen theoretischen Summe gerade so, wie diefs auch bei Anwendung von nur Einem Paare gefunden wurde.

3) Wird ein Voltameter eingeschaltet, so wird die durch den Strom entwickelte Totalwärme um die im Voltameter gebundene Zersetzungswärme vermindert. So werden z. B. bei Verwandlung von 1 Grm. Zink in schwefelsaures Zinkoxyd entwickelt :

a. durch die Säule ohne metallischen Widerstand und ohne Voltameter	18796 Einh.
b. durch die Säule bei eingeschaltetem Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure	11769 „
Hierzu die Zersetzungswärme für ½ Aeq. Wasser, welches der Gasmessung zufolge zerlegt wurde	6892 „
giebt in Summe . .	18661 Einh.

c. durch die Säule nebst Voltameter mit verdünnter Lösung von Kupfervitriol . . . 12728 Einh.
Hierzu die Zersetzungswärme für ½ Aeq. Kupfervitriol (nach der Gasmessung) . . . . . 5921 „
giebt in Summe . . 18649 Einh.

4) Wenn man den Strom in dem mit Kupfervitriol versehenen Voltameter umkehrt, nachdem die eine Platinelectrode sich mit Kupfer überzogen hat, so wird sich dann die andere Electrode mit Kupfer überziehen, während gleichzeitig die erstere allmälig davon befreit wird. Da aber hierbei eben so viel Kupfer in schwefelsaures Salz verwandelt, als andererseits aus diesem metallisch ausgeschieden wird, so müssen die thermischen Effecte sich völlig ausgleichen, was der Versuch auch bestätigte.

Favre glaubt seine aus der Versuchsreihe mit einem galvanischen Paare gewonnene Ueberzeugung, dafs der Strom, der überwiegend grofsen Leitfähigkeit der Metalle wegen, vom Zink, wo er eingeleitet werde, durch die metallische Verbindung zum Platin gehe, auch für die Säule aus mehreren Elementen festhalten zu müssen, und sieht gerade darin den eigentlichen Grund des Faraday'schen Gesetzes der electrolytischen Aequivalente.

Wärmeentwickelung durch Gasabsorption.

Favre *) hat noch eine andere Anwendung von seinem Quecksilbercalorimeter gemacht, nämlich auf die Bestimmung der Verdichtungswärme von Gasen, welche von starren Körpern absorbirt werden, und die Vergleichung dieser Absorp-

*) Compt. rend. XXXIX, 729.

tionswärme mit den Wärmemengen, welche jene Gase, wenn sie vorher in den tropfbarflüssigen oder starren Zustand übergeführt waren, beim Verflüchtigen binden.

Als absorbirenden Körper hat Favre zunächst nur Kohle, und zwar von mehreren Holzarten : dem Faulbaum, der Pappel, von Buxbaum, Eichenholz, Guaiakholz und Ebenholz angewendet, und folgende Gase der Absorption unterworfen : Kohlensäure, schweflige Säure, Salzsäure, Stickoxydul, Ammoniak. Die Stärke der Absorption wurde auf die Gewichtseinheit Kohle, die entwickelte Wärmemenge auf die Gewichtseinheit absorbirten Gases bezogen. Im Allgemeinen ergaben sich folgende Resultate :

1) Für das nämliche Gas wechselte die Absorptionsmenge mit der Holzart, von welcher die Kohle stammte, und auch in geringerem Mafse bei verschiedenen Proben der nämlichen Kohle, oder bei der nämlichen Probe in verschiedenen Zeiten. Die schwersten Kohlearten absorbirten am Wenigsten Gas.

2) Sowohl nach der Absorptionsmenge für die Gewichtseinheit Kohle, als für die Wärmemenge, welche durch die Gewichtseinheit Gas entbunden wird, ordnen sich die Gase in folgender Reihe : Ammoniak, Salzsäure, schweflige Säure, Stickoxydul, Kohlensäure. Für das Ammoniak gelten die gröfsten Werthe; die Salzsäure und das Ammoniak sind diejenigen Gase, bei welchen allein sehr merkliche Unterschiede, je nach der absorbirenden Kohlenart, auftreten.

3) Das Maximum der Wärme, welche durch Absorption von 1 Gramm schwefliger Säure oder von Stickoxydul frei wird, übertrifft bedeutend die Verflüchtigungswärme eines gleichen Gewichtes jener Gase. Es ist

	Schweflige Säure	Stickoxydul
Absorptionswärme :	150,1	148,3
Verflüchtigungswärme :	88,3	100,6

Die Kohlensäure entwickelt bei der Absorption sogar mehr Wärme, als sie bei dem Uebergang aus dem starren in den gasförmigen Zustand verschluckt:

Absorptionswärme der Kohlensäure	148,8
Vergasungswärme der starren Kohlensäure	138,7

Die Absorptionswärme läfst sich sonach nicht, wie Mitscherlich wollte, allein aus der Verdichtung der Gase zu Flüssigkeiten erklären.

4) Die Absorptionswärme der Gewichtseinheit Gas bleibt bei verschiedenen Kohlenarten unverändert, nur die Menge des absorbirten Gases wechselt. Die ersten Antheile absorbirten Gases entwickeln verhältnifsmäfsig bedeutend mehr Wärme, als die letzten, welche die Sättigung vervollständigen. Auch diese Thatsache scheint Favre mit der Annahme, dafs die Wärme hauptsächlich durch den Uebergang in den flüssigen Zustand entbunden werde, im Widerspruch zu stehen, indem nach seiner Meinung unter dieser Voraussetzung gerade die letzten Antheile des Gases am meisten Wärme entwickeln müfsten. Doch erinnert er selbst daran, dafs man sich das Gas in den Poren der Kohle von abnehmender Dichte denken müsse, von dem ersten Antheil an gerechnet, welcher mit der Zellenwand in unmittelbare Berührung trete, bis zu den zuletzt aufgenommenen Mengen.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

Regnault *) hat neuere Publicationen seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Eigenschaften der Dämpfe gemacht. Ein erster Abschnitt behandelt die Spannkraft gesättigter Dämpfe im luftleeren Raume, welche in niederen

*) Compt. rend. XXXIX, 301. 345. 397.

Temperaturen nach den längst bekannten Methoden des genannten Forschers unmittelbar gemessen wurden, während in höheren Temperaturen die Siedepunktsmethode angewendet wurde, d. h. die Bestimmung der Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit bei einer im Voraus abgemessenen Pressung zum Sieden kam. Dabei richtete Regnault es so ein, dafs die durch beide Methoden gelieferten Curven der Spannkräfte einen gemeinschaftlichen Theil hatten. Bei dem Wasser sowohl, als bei allen flüchtigen Flüssigkeiten, welche vollkommen rein zu erhalten sind, wie z. B. der Schwefelkohlenstoff, fallen jene Theile vollkommen zusammen. Nicht so ist es, wenn die untersuchte Flüssigkeit auch nur den geringsten Antheil einer anderen flüchtigen Substanz enthält, wie es bei dem Alkohol, dem Aether und mehr noch bei dem Chloroform trotz aller Sorgfalt immer der Fall ist. Regnault betrachtet die Untersuchung der Spannkräfte als ein ungemein empfindliches Mittel zur Beurtheilung der Homogenität einer flüchtigen Substanz.

Es folgen nun einige Resultate :

Spannkraft des Alkoholdampfs :

Temp.	Spann. mm	Temp.	Spann. mm	Temp.	Spann. mm	Temp.	Spann. mm
—21°	3,12	20°	44,0	70°	539,2	120°	3207,8
—20°	3,34	30°	78,4	80°	812,8	130°	4331,2
—10°	6,50	40°	134,1	90°	1190,4	140°	5637,7
0	12,73	50°	220,3	100°	1685,0	150°	7257,8
10°	24,08	60°	350,0	110°	2351,8	152°	7617,3

Spannkraft des Aetherdampfs :

	mm		mm		mm		mm
—20°	69,2	20°	434,8	60°	1730,3	100°	4920,4
—10°	113,2	30°	637,0	70°	2309,5	110°	6249,0
0°	182,3	40°	913,6	80°	2947,2	116°	7076,2
10°	286,5	50°	1268,0	90°	3899,0		

Spannkraft des Schwefelkohlenstoffdampfs :

Temp.	Spann. mm	Temp.	Spann. mm	Temp.	Spann. mm	Temp.	Spann. mm
—16°	58,8						
—10°	79,0	30°	434,6	70°	1549,0	110°	4136,3
0	127,3	40°	617,5	80°	2030,5	120°	5121,6
10°	199,3	50°	852,7	90°	2623,1	130°	6260,6
20°	298,2	60°	1162,6	100°	3321,3	136°	7029,2

Spannkraft des Chloroformdampfs :

durch Spannung im leeren Raum		durch die Methode des Siedens					
	mm		mm		mm		mm
10°	130,4	36°	313,4	70°	976,2	110°	3020,4
20°	190,2	40°	364,0	80°	1367,8	120°	3818,0
30°	276,1	50°	524,3	90°	1811,5	130°	4721,0
36°	342,2	60°	738,0	100°	2354,6		

Spannkraft des Terpentinöldampfs :

	mm		mm		mm		mm
0°	2,1	60°	26,9	120°	257,0	180°	1225,0
10°	2,3	70°	41,9	130°	347,0	190°	1514,7
20°	4,3	80°	61,2	140°	462,3	200°	1865,6
30°	7,0	90°	91,0	150°	604,5	210°	2251,2
40°	11,2	100°	134,9	160°	777,2	220°	2690,3
50°	17,2	110°	187,3	170°	989,0	222°	2778,5

Manche Flüssigkeiten ändern ihre Molecularconstitution, wenn man sie lange Zeit unter hohem Drucke sieden läfst; so z. B. das Terpentinöl, welches nach mehrstündigem Sieden unter 7 bis 8 Atmosphären Druck sich in eine Flüssigkeit verwandelt hatte, deren Siedepunkt unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck bei 230° lag. Andere Flüssigkeiten, wie z. B. der Aether, geben schon dann durch andere Dampfspannungen eine geänderte Molecularconstitution zu erkennen, wenn sie lange in hermetisch verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt wurden.

Die im zweiten Theil der Abhandlung niedergelegten Untersuchungen über die Siedepunkte und Dampfspannungen von Salzlösungen geben Regnault Veranlassung zu mannichfachen, insbesondere für den Chemiker interessanten Bemerkungen. Zunächst fand der genannte Forscher die Wahrnehmung Rudberg's bestätigt, dafs die Dampfatmosphäre über siedenden Salzlösungen stets dieselbe Temperatur wie über siedendem Wasser hat, ungeachtet der Siedepunkt jener Lösungen um ein Merkliches höher liegt, und diese Wahrnehmung bewährte sich, wie Regnault durch eine besondere ausführliche Untersuchung darthat, nicht nur beim Sieden unter dem atmosphärischen, sondern auch bei weit geringeren und weit gröfseren Pressungen. Der höhere Siedepunkt der Salzlösungen erklärt sich leicht aus der Molecularanziehung der Salztheilchen auf das Wasser, welche sich zu den übrigen Widerständen gegen die Dampfbildung addirt. Weniger leicht ist zu verstehen, warum die Dämpfe, welche doch, nachdem sie gebildet und in Blasen vereinigt sind, noch eine mehr oder weniger dicke Schicht der heifseren Salzlösung durchdringen müssen, nicht deren Temperatur vollständig annehmen. Man müfste selbst in den Dampfblasen noch eine sehr starke Verdichtung des Dampfs unter dem Einflufs der Molecularkräfte annehmen, wenn man die an der Oberfläche eintretende Temperatursenkung aus einer Expansion des Dampfes erklären wollte.

Um die Vorgänge, um welche es sich hier handelt, leichter beobachten zu können, stellte Regnault Versuche mit Mischungen aus Schwefelsäure und Wasser in einem durchsichtigen Glasballon mit weitem Halse an. In letzterem waren zwei Kupferröhren angebracht, welche sich fernrohrartig in einander verschoben und das Thermometer trugen, so dafs letzteres in beliebigen Abstand von der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit gebracht werden konnte. Es stellte sich

heraus, dafs das Gefäfs des Thermometers, welche Stellung man ihm in dem Ballon gab, stets mit verdichtetem Wasser benäfst und überzogen war, und es ist klar, dafs es unter diesen Umständen niemals eine höhere Temperatur, als die des siedenden reinen Wassers, anzeigen konnte. Regnault ist der Ansicht, dafs bei Rudberg's Versuchen das Thermometer stets benäfst gewesen sey. Da das meiste Wasser am Stiel des Thermometers sich niederschlägt und an diesem auf das Gefäfs herunterläuft, so schützte Regnault letzteres durch eine an der Grenze vom Gefäfs und Stiel angebrachte Metallscheibe, während eine zweite, unterhalb des Gefäfses angebrachte Scheibe die Strahlung aus der siedenden Flüssigkeit abhielt. Aber selbst bei dieser Anordnung war es schwierig, das Thermometer gegen Benässung zu schützen. So lange der Behälter mehr als 3 bis 4 Centimeter von der siedenden Flüssigkeit abstand, benäfste er sich immer, und man konnte nichts Anderes beobachten, als die Siedetemperatur des reinen Wassers. Schob man ihn tiefer, so trocknete er allmälig und zugleich stieg die Temperatur, bis der Behälter die Flüssigkeit berührte.

Regnault ist daher der Ansicht, dafs der Dampf, welcher in siedenden Salzlösungen entsteht, mit diesen im Temperaturgleichgewicht ist und keine viel höhere Spannung besitzt, als dem hydrostatischen Drucke entspricht. Wenn aufserhalb der Flüssigkeit die Temperatur rasch auf den Grad sinke, welche der Sättigung unter diesem Drucke entspricht, sey diefs aus der geringen Wärmecapacität der Dämpfe, bezogen auf ihr Volum, und aus der Verdampfung der unzähligen Tröpfchen zu erklären, welche beim Zerplatzen der Blasen in die Dampfatmosphäre geschleudert werden.

Wollte man mit Plücker den Ueberschufs der Temperatur über 100, welcher erforderlich ist, damit die über einer Salzlösung befindliche Dampfatmosphäre dem Drucke von

760 Millim. das Gleichgewicht halte, als Mafs der Affinität des Wasserdampfs zu den Salztheilchen ansehen, so müfste jener Ueberschufs bei dem nämlichen Salze proportional der aufgelösten Menge variiren. Diefs ist aber, wie Regnault fand, nicht der Fall. Die Veränderung erfolgt nach einem verwickelteren Gesetz, welches von der Natur des Salzes abzuhängen scheint.

Es ist sehr schwierig, aus dem Siedepunkte von Salzlösungen sichere Resultate zu ziehen, da bei ihnen das Sieden unregelmäfsig unter Rucken und Aufstofsen erfolgt. Dagegen bietet die Spannung der im Vacuo von solchen Lösungen ausgesonderten Dämpfe nach Regnault's Ansicht ein vortreffliches Mittel zur Erforschung der in den Lösungen vorgehenden chemischen Veränderungen, indem diese durch besondere Punkte in der Curve der Spannkräfte angezeigt werden. So wird z. B. bezüglich der schwefelsauren Salze des Natrons, Eisens, Kupfers, Mangans u. s. w., welche aus ihren wässerigen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Antheilen Wasser krystallisiren, die Frage zu entscheiden seyn, ob sich dieses Wasser inmitten der Flüssigkeit selber mit dem Salz verbinde, oder erst im Augenblick des krystallinischen Ausscheidens. Regnault bemerkt, dafs diese und ähnliche Fragen, deren er noch mehrere andeutet, der Untersuchung der Spannkräfte eine ähnliche Rolle zuertheile, nur von noch ausgedehnterer Anwendbarkeit, wie sie Biot dem Studium der Kreispolarisation beigelegt habe.

Der dritte Theil von Regnault's Arbeit bezieht sich auf die Untersuchung der Spannkraft von Dämpfen in Räumen, welche mit Luft oder andern permanenten Gasen gefüllt sind. In einem früheren Bande dieser Annalen *) sind

*) Diese Annalen LVI, 164.

die Resultate der Versuche mitgetheilt worden, welche der genannte Physiker zur Bestimmung der Dichte der Wasserdämpfe in der Luft angestellt hat. Es ergab sich zwischen den Temperaturen 0° und 27° das Gewicht des Dampfes durchgängig etwas geringer, als man es nach dem Mariotte'schen Gesetz mittelst der Spannkräfte und der bei 100° gemessenen Dichte berechnet. Die Unterschiede waren indessen nicht bedeutend und stiegen selten auf $\frac{1}{10}$ des ganzen Gewichtes. Directe Versuche über Dichte des Wasserdampfs in Gasen bei niederen Temperaturen fand Regnault schwierig auszuführen wegen des geringen Gewichtes des Dampfes im Verhältnisse zu dem des permanenten Gases. Im leeren Raum stimmten die gemessenen Dichten mit den theoretischen nach dem Mariotte'schen Gesetze nur bis der Sättigungsbruch 0,8 erreicht war. Von da ab brachte die Verdichtung des Wassers an den Wänden des Ballons einen Fehler in die Resultate, welchen Regnault nicht zu entfernen wufste. 91 Bestimmungen endlich über die Spannkraft des Wassers in der Luft zwischen den Temperaturgrenzen 0° und 40° gaben diese ohne Ausnahme geringer, als im leeren Raume, und die Unterschiede waren von gleicher Ordnung, wie bei der Dampfdichte.

Bei Versuchen mit flüchtigeren Flüssigkeiten waren deutlicher ausgesprochene Resultate zu erwarten. Regnault brachte daher in einen 600 bis 700 Cubikcentimeter fassenden Ballon, welcher unter dem atmosphärischen Drucke mit vollkommen trockener Luft gefüllt war und mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung stand, ein kleines, mit der zu verdampfenden Flüssigkeit angefülltes, zugeschmolzenes Kölbchen, während der Ballon selbst zur Handhabung der Temperatur in ein Wasserbad tauchte. Zuerst wurden die Spannkräfte der auf constantem Volum gehaltenen trockenen Luft bei verschiedenen Temperaturen gemessen, und dann, nach-

dem das Kölbchen durch Erhitzung zersprengt worden war, die Messung mit dem beigemischten Dampf wiederholt.

Versuche mit Aether gaben dessen Dampfspannung in der Luft constant geringer, als im leeren Raume, und zwar nahmen die Unterschiede mit der Gröfse der Dampfspannungen selbst zu, wie unter Anderem folgende Versuchsreihe, bei welcher Regnault, um die Sättigung sicher zu erreichen, auf dem Wege abnehmender Temperatur operirte, beweist.

Raum des Ballons 690 Cubikcentim. Gewicht der Flüssigkeit im Kölbchen $7^{gr},7$. Spannkraft der Luft allein bei $0° = 724^{mm},22$.

Temperatur	Spannkraft des Dampfes im Gase	Spannkraft des Dampfes im leeren Raum	Unterschied
	mm	mm	mm
33°,62	705,09	726,0	20,9
30°,97	645,62	659,0	13,4
26°,52	552,67	559,2	6,5
22°,83	479,63	484,0	4,4
20°,05	429,69	433,9	4,2
19°,99	428,88	433,0	4,1
14°,26	337,71	341,0	3,3

Die gröfsten Werthe für die Spannkräfte werden dann erhalten, wenn nach einer raschen Erkältung des Ballons sogleich eine stationäre Temperatur hergestellt wird. Erhält man diese dann auf streng gleicher Höhe, so sieht man die Spannkraft noch mehrere Stunden lang abnehmen. Dagegen nimmt sie eben so lange Zeit durch noch zu, wenn man die constante Temperatur nach vorausgegangener rascher Steigerung erhält, ohne dafs sie den vollen Werth der Spannung im leeren Raume oder gar den durch Temperaturerniedrigung erhaltenen erreicht. — Die Unterschiede der Spannungen in der Luft und im leeren Raume nehmen mit der Flüchtigkeit der Flüssigkeit ab, wie die von Regnault für den Schwefel-

kohlenstoffdampf und für Benzoldampf mitgetheilten Versuchsreihen beweisen.

Bei einer zweiten Methode, nach welcher Regnault sehr zahlreiche Versuchsreihen anstellte, liefs er die Temperatur constant, brachte aber zuerst das trockene Gas allein, dann das mit Dampf gemengte in der nämlichen getheilten Röhre successive auf verschiedene Volumina und beobachtete die Pressungen. Er beantwortete auf diese Weise drei Fragen, nämlich 1) wie weit sich das Verhalten permanenter Gase und ihrer Gemenge vom Mariotte'schen Gesetz entfernt; 2) wie weit das mit Dampf beladene Gas, wenn es mehr oder weniger vom Sättigungspunkte entfernt ist, vom Mariotte'schen Gesetze abweicht; 3) wie die Spannkraft des Dampfes sich von dem Moment an verändert, wo die Flüssigkeit anfängt, sich als Thau auf die Wände der Röhre abzusetzen, und ob die Spannkraft sich mit der Menge der verdichteten Flüssigkeit verändert.

Regnault mafs die Spannkraft des Aetherdampfs in atmosphärischer Luft, in Wasserstoffgas und Kohlensäure bei Pressungen zwischen 500 und 1300 Millimetern des Gases allein und sämmtlich bei 7°,7, bei welcher Temperatur der Aetherdampf im leeren Raume 260 Millim. Spannung hat. In Luft und Wasserstoffgas erreichte er diese Grenze nur bei den stärkeren Verdichtungen, in Kohlensäure gar nicht, was nicht auffallen kann, da dieses Gas in Aether bedeutend löslich ist. Wir enthalten uns, die Versuchsresultate im Einzelnen mitzutheilen, da sie viel Schwankendes enthalten. In dem Augenblick, wo der Dampf anfängt, sich als Thau auf die Röhrenwände abzusetzen, ist derselbe noch weit von der Spannung entfernt, welche er im leeren Raume bei der gegebenen Temperatur besitzt. Er erreicht dieselbe bei fortgesetzter Compression erst, wenn sich eine dicke Schichte Flüssigkeit auf der Quecksilberoberfläche gebildet hat; aber

auch dann behauptet er jene Spannung nur unmittelbar nach der Volumverkleinerung. Wenn auch die Temperatur strenge constant erhalten wird, nimmt doch die Spannung mehrere Stunden hindurch ab. Regnault erklärt diese eigenthümlichen Erscheinungen aus der anziehenden Wirkung der Gefäfswände auf die Dampftheilchen. Der Raum bleibt, wie der genannte Physiker bemerkt, so lange unter der Sättigung, bis die Wand die Menge von Flüssigkeit verdichtet hat, welche ihrer anziehenden Kraft entspricht. Wenn aber die so verdichtete Flüssigkeit an den senkrechten Wänden immer wieder herabfliefst, so ist eine stetig wirkende Ursache vorhanden, welche die Dampfspannung des Raumes unter das Maximum erniedrigt, und nur im Augenblick einer merklichen Volumreduction ist der Effect dieser Ursache momentan unmerklich. Im leeren Raum aber erfolgt die Verdampfung rasch genug, um jeden Abgang an Dampf durch Einwirkung der Wand sofort auszugleichen.

Regnault glaubt aus der Gesammtheit seiner Versuche schliefsen zu dürfen, dafs das Dalton'sche Gesetz über die Gemenge von Dämpfen und Gasen als ein theoretisches Gesetz zu betrachten sey, welches sich in aller Strenge bewähren würde, wenn man die Gase in ein Gefäfs einschliefsen könnte, dessen Wände in einer gewissen Dicke von der flüchtigen Flüssigkeit selbst gebildet würden.

In dem vierten Theile seiner Untersuchung behandelt Regnault die Spannkräfte der Dämpfe aus flüchtigen, entweder vermöge gegenseitiger Lösung gemischten oder geschichteten Flüssigkeiten. Er scheint übersehen zu haben, dafs die meisten auf diesen Gegenstand bezüglichen Fragen bereits vor 18 Jahren durch Magnus *) ihre Erledigung

*) Pogg. Ann. XXXVIII, 481. Reclamation von Magnus gegen Regnault, Pogg. Ann. XCIII, 579.

gefunden haben; doch bieten die neueren Beobachtungen Regnault's immerhin eine werthvolle und ausführliche Bestätigung jener Resultate. Es sind drei Fälle unterschieden:

1) *Binäre Gemenge flüchtiger Substanzen, welche sich nicht gegenseitig lösen.* Regnault brachte ein hermetisch verschlossenes Glaskölbchen, welches mit beiden Flüssigkeiten zu gleichen Volumen gefüllt war, in den Glasballon und verfuhr wie bei der Bestimmung der Dampfspannung einzelner Substanzen. Es ergab sich, dafs zwei flüchtige Substanzen, welche einander nicht zu lösen vermögen, im leeren Raume eine Dampfspannung gleich der Summe der Spannkräfte der einzelnen Flüssigkeiten geben. Dieser Satz bewährte sich bei einem Gemenge von Wasser und Schwefelkohlenstoff zwischen den Temperaturen von 8° und 38°. Doch ist sowohl bei diesem Gemenge, als bei dem von Benzol und Wasser zwischen 10° und 22° Temperatur, die Spannung des Gemenges beständig etwas geringer, bei dem Gemenge von Chlorkohlenstoff und Wasser zwischen 7° und 45° dagegen beständig um 2 bis 3 Millimeter gröfser. Die letztere Abweichung hält Regnault für eine Anomalie und erklärt sie aus unvollkommener Reinheit des Chlorkohlenstoffs.

2) *Binäre Gemenge flüchtiger Substanzen, welche einander in mehr oder weniger beträchtlichen, jedoch nicht in unbegrenzten Verhältnissen lösen.* Regnault arbeitete nur mit Gemengen von Aether und Wasser, und fand übereinstimmend mit Magnus, dafs die Dampfspannung des Gemenges, weit entfernt der Summe der Dampfspannungen der einzelnen Bestandtheile gleich zu seyn, nicht einmal die des Aethers allein erreicht.

3) *Binäre Gemenge von Substanzen, welche einander in allen Verhältnissen lösen.* Auch für diesen Fall ist es unnöthig, die zahlreichen Versuchsreihen Regnault's im Einzelnen mitzutheilen. Wir bemerken nur, dafs er mit Gemengen

gleicher Gewichte Aether und Schwefelkohlenstoff zwischen — 16° und + 9°, von 38 Vol. Aether auf 62 Vol. Schwefelkohlenstoff zwischen 4° und 40°, von 56 Vol. Aether auf 41 Vol. Schwefelkohlenstoff zwischen 8° und 38°, gleicher Volume Chlorkohlenstoff (C_2Cl_6) und Schwefelkohlenstoff zwischen 8° und 48°, 145 Vol. Chlorkohlenstoff auf 60 Vol. Schwefelkohlenstoff zwischen 12° und 41°, arbeitete und durchgängig das Resultat erhielt, dafs die Dampfspannung des Gemenges etwas kleiner war, als die der flüchtigeren Substanz allein. Nur bei Einem Gemenge, dem von Benzol und Alkohol, war die Spannung etwas gröfser, als die der flüchtigeren Flüssigkeit für sich, wefshalb wir diese Versuchsreihe hierher setzen wollen.

Gemenge von Benzol und Alkohol

Temperatur	Spannkraft des Gemengedampfs	des Alkoholdampfs	des Benzoldampfs
	mm	mm	mm
7°,22	43,17	40,4	20,1
9 ,98	50,22	46,8	24,2
13 ,11	59,66	54,4	29,2
16 ,05	69,43	62,7	35,0
18 ,59	79,35	71,0	41,0

Indem Regnault solche Flüssigkeiten, welche sich gegenseitig nicht merklich lösen, also geschichtet bleiben, unter verschiedenen Drucken sieden liefs, fand er in dem Falle, dafs die flüchtigere Flüssigkeit die untere Schicht bildet und das Sieden nur schwach ist, die Temperatur der Dampfspannung des Gemenges noch dem Dalton'schen Gesetze entsprechend. Bei lebhaftem Feuer und stürmischem Sieden steigt die Temperatur und erreicht die Grenze, bei welcher die flüchtigere Flüssigkeit unter demselben Drucke für sich sieden würde. Auch Magnus hatte dieselben Bemerkungen gemacht, wie Regnault, aber aufserdem noch beobachtet, dafs die Dämpfe, welche aus der Mischung sich entwickelten,

stets eine Temperatur hatten, welche nicht nur niedriger war, als die der flüssigen Mischung, sondern auch niedriger als die, bei welcher die flüchtigere Flüssigkeit unter dem vorhandenen Drucke allein gekocht haben würde.

In dem fünften Abschnitte seiner Untersuchung bestrebte sich Regnault, zu entscheiden, ob der starre oder flüssige Zustand eines Körpers einen Einfluſs ausübe auf die Spannkraft der Dämpfe, welche sie bei der nämlichen Temperatur im leeren Raume aussenden. Sowohl die früheren zahlreichen Bestimmungen der Dampfspannung des Wassers und Eises zwischen — 32° und 0°, als neuere mit Bromkohlenwasserstoff und Benzol, überzeugten den genannten Physiker, daſs die Molecularkräfte, welche die Erstarrung einer Substanz bedingen, keinen merklichen Einfluſs auf die Dampfspannung im leeren Raum ausüben. Vier Versuchsreihen, welche mit dem Monohydrat der Essigsäure zwischen — 7° und + 21° ausgeführt wurden, gaben etwas schwankende Resultate. Bei zwei Versuchsreihen gaben die starre und die flüssige Säure zwei getrennte Curven der Spannkräfte. Die Curve der starren Säure enthielt gröſsere Ordinaten. Bei den beiden letzten Versuchsreihen, wo die Säure vorher wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt worden war, trat das Umgekehrte ein. Damit man über die Gröſse der Unterschiede urtheilen könne, setzen wir die Zahlen der vierten Versuchsreihe hierher :

Temp.	Spannkraft	Temp.	Spannkraft	Temp.	Spannkraft
Flüssige Säure		Flüssige Säure		Starre Säure	
	mm		mm		mm
7°,04	5,61	25°,28	15,36	0°,00	3,23
7 ,09	5,53	19 ,84	11,47	3 ,57	4,06
7 ,17	5,57	19 ,84	11,44	6 ,92	5,08
9 ,71	6,42	8 ,07	5,79	9 ,96	6,28
12 ,12	7,33	1 ,32	3,96	11 ,49	6,97
14 ,87	8,59	3 ,54	4,50	12 ,43	7,48
17 ,23	9,85	5 ,77	5,14	13 ,14	7,86
22 ,37	13,15			Flüssige Säure	
				14 ,33	8,42

Die hier auftretenden Anomalieen erklärt Regnault aus der Gegenwart sehr kleiner Mengen fremdartiger Substanzen. Er ist der Ansicht, dafs das Monohydrat der Essigsäure in den beiden ersten Versuchsreihen noch kleine Mengen Wasser, in den beiden letzten Reihen, nach der Destillation über Phosphorsäure, kleine Beimengungen von Aceton enthalten habe.

Die Aufgabe, den Alkoholgehalt des Weins aus der Siedetemperatur des letzteren zu bestimmen, welche Geifsler zur Construction seines im In- und Auslande patentirten „Vaporimeters" führten, gab Plücker*) Veranlassung, eine Anzahl von Messungen über Dampfspannung des reinen Alkohols und von Mischungen aus Alkohol und Wasser mittelst eines von jenem Mechaniker äufserst kunstvoll ausgeführten Glasapparates anzustellen.

In den seinen Versuchen vorausgeschickten einleitenden Bemerkungen regt Plücker eine Menge interessanter Fragen an über das Verhalten von Dämpfen beliebiger Flüssigkeiten im gaserfüllten Raume und die gleichzeitige Absorption dieser Gase durch jene Flüssigkeiten bei verschiedenen Druckkräften. Er bemerkt, dafs das Mischungsverhältnifs und die Spannkraft der Dämpfe zweier gemischten Flüssigkeiten in einem abgesperrten Raume für ein bestimmtes Mischungsverhältnifs dieser letzteren constant sey, so dafs aus jenen, wenn einmal die nöthigen experimentellen Daten gegeben seyen, auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit geschlossen werden könne.

Das Verhältnifs ändere sich aber, wenn fixe Bestandtheile in der Flüssigkeit aufgelöst seyen, welche eine Molecularanziehung auf die Theilchen der letzteren äufsern.

---

*) Pogg. Annalen XCII, 193.

Wasser, in welchem Salz aufgelöst sey, gebe eine nämliche Dampfspannung bei höheren Temperaturen, als reines Wasser. Der Unterschied der Dampfspannung der Salzlösung und des reinen Wassers könne als ein relatives Mafs der in beiden Fällen wirksamen Molecularkräfte gelten.

Es sey, bemerkt Plücker weiter, von Interesse, zu wissen, ob die entstehenden Dampfbläschen im Innern einer frei siedenden Mischung von Alkohol und Wasser, von Molecularkräften nicht afficirt, die nämliche Spannung haben, als dann, wenn sie aus der Flüssigkeit herausgetreten sind. In diesem Falle liefse sich aus der gegebenen Siedetemperatur und der bei dieser Temperatur beobachteten Spannkraft der beiderseitigen Dämpfe nach dem Mariotte'schen Gesetze die Zusammensetzung des Dampfgemenges, und auch umgekehrt, aus dieser Zusammensetzung die Siedetemperatur des Gemenges berechnen.

Wenn man zu einer Mischung zweier Flüssigkeiten noch eine dritte hinzubringt, oder Salze in ihr auflöst, so treten neue interessante Affinitätsbeziehungen auf. Wasser, zu einer Mischung von Alkohol und Aether gebracht, vermehrt die Spannkraft des Dampfgemenges und vermindert die Siedetemperatur der Mischung. Ebenso vermehrt Kochsalz beträchtlich die Spannkraft der aus einer Mischung von Alkohol und Wasser aufsteigenden Dämpfe und erniedrigt den Siedepunkt. Zucker dagegen äufsert keinen bemerkbaren Einfluss.

Da directe Bestimmungen der Siedetemperatur von Gemengen keine genauen Resultate geben können, da sich die Zusammensetzung der Mischung jeden Augenblick ändert, so mufs man sich darauf beschränken, die Temperatur zu messen, bei welcher die aus dem Gemenge in einem abgeschlossenen Raum aufsteigenden Dämpfe dem Atmosphärendruck das Gleichgewicht halten. Nach diesem Princip ist auch der Apparat construirt, mittelst dessen Plücker die

oben angedeuteten Messungen ausführte, bezüglich dessen näherer Einrichtung wir aber auf die Originalabhandlung, welcher auch eine Abbildung beigegeben ist, verweisen müssen. Reiner Alkohol sowohl, als Gemenge von Alkohol und Wasser konnten in einem Glasapparate dem Volum nach bestimmt, völlig luftfrei gemacht und auf die Siedetemperatur des Wassers bei dem gerade herrschenden Atmosphärendruck gebracht werden. Ihre Dampfspannung wirkte unmittelbar auf das Niveau einer Quecksilbersäule, während das zweite Niveau sich in dem communicirenden Schenkel einer mehrere Meter hohen Steigröhre bewegte. Eine detaillirte Beschreibung der Versuchsoperationen und der dabei vorgenommenen Correctionen, so instructiv sie seyn würde, hat ohne eine genauere Kenntnifs des Apparates keinen Werth. Wir beschränken uns daher auf die Mittheilung der schliefslich gewonnenen Resultate.

Der angewendete Alkohol hatte bei 13°,75 C. das spec. Gewicht 0,792. Die Spannung des Dampfes der luftfreien Flüssigkeit wurde innerhalb 10 Tagen bei der Siedetemperatur des Wassers, welche in dieser Zeit zwischen 99°,2 und 100°,1 schwankte, beobachtet. Es folgt für 100° die Spannung von 1691,2 Millim. Quecksilber, ferner eine Aenderung dieser Spannung in der Nähe von 100° für jeden Zehntel Grad von 5,81 Millim. Regnault fand für 100° eine Spannung des Alkoholdampfs von 1685 Millim., und wie man sieht, entspricht die Differenz in den Messungen beider Physiker nur einem Temperaturwerthe von $\frac{1}{10}$ Grad.

Gelegentlich der Mischungen von Alkohol und Wasser, welche Plücker vornahm, beobachtete er die dabei eintretende Contraction und stellte die Resultate in folgender Uebersicht zusammen :

Luftleere Mischungen bei 13°,75 C.

Wasser-Menge	Alkohol-Menge	Contraction		Menge des Alkohols		Sp. Gew.
		Volum	Procent	Volum-proc.	Gewichts-proc.	
cc	cc	cc				
164,7	23,2	1,9	1,01	12,35	10,03	0,9842
187,0	80,4	7,5	2,805	30,07	25,40	0,9645
117,7	113,2	8,4	3,64	49,025	43,24	0,9320
81,7	185,6	8,9	3,29	69,43	64,28	0,8847

Die Zahlen der drei ersten Columnen sind beobachtet, die der übrigen berechnet; bei der Berechnung des spec. Gewichtes ist die Contraction mit berücksichtigt und die Dichte des Wassers bei 13°,75 ist zu Eins angenommen.

Die folgende Tabelle giebt die Spannkraft von Gemengen von Alkohol und Wasserdämpfen, welche bei der Temperatur 99°,8 aus flüssigen Mischungen von folgendem Gewichtsprocentgehalt an Alkohol sich entwickelten.

Procentgehalt	Spannung in Quecksilberdruck	Procentgehalt	Spannung in Quecksilberdruck
	mm		
0,00	754,6	42,64	1422,6
9,87	1044,5	64,08	1544,7
25,08	1286,8	100,00	1679,6

Der Alkoholgehalt ist in den Dämpfen gröfser, als in der Flüssigkeit. Plücker berechnet für die vier mittleren der eben angeführten Versuche den folgenden Procentgehalt der Dämpfe von Alkohol:

Flüssigkeit. Gewichtsproc. Alkohol	Dämpfe. Volumprocente		In 100cc ist		Gewichtsproc. Alkohol
	Alkohol	Wasser	Alkohol	Wasser	
			mgr	mgr	
9,87	31,44	68,56	56,14	40,33	58,19
25,08	57,77	42,32	103,2	24,8	80,62
42,64	72,45	27,55	129,3	16,2	88,87
64,08	85,67	14,33	152,9	8,4	94,79

Aenderung der Brechbarkeit des Lichtes.

Dafs ein Lichtstrahl durch den Einflufs materieller Substanzen aus seiner Richtung gelenkt, dafs er in seiner Intensität und in seinem Polarisationszustande geändert werde, sind Thatsachen, welche schon zu Newton's Zeiten wohl bekannt waren. Bei allen Veränderungen aber, welche ein Lichtstrahl erleiden konnte, betrachtete man Einen Character desselben bis in die neueste Zeit als völlig unveränderlich, nämlich seine Farbe, oder das, was im Sinne der Newton'schen Hypothese die Periode der Anwandlung, im Sinne der Wellentheorie aber die Schwingungsdauer genannt wird. Dafs die Vorstellungen auch in dieser letzteren Beziehung sich geändert haben, verdankt man, nächst einigen vorläufigen Beobachtungen von J. Herschel und Brewster, hauptsächlich den Untersuchungen von Stokes, deren interessante Resultate wir den Lesern dieser Annalen nicht länger vorenthalten dürfen.

J. Herschel hatte beobachtet, dafs das von gewissen Varietäten des Flufsspaths reflectirte Licht anders gefärbt sey, als das durchgehende, ferner, dafs Lösungen von schwefelsaurem Chinin und andern Salzen dieses Alkaloïds, im durchgehenden Lichte farblos, unter gewissen Einfallwinkeln im zurückgeworfenen Lichte in schöner blauer Farbe spielen. Er nannte dieses aus geringer Tiefe der Lösungen zurückgesendete Licht *epipolisirt*. Brewster *) machte ähnliche Wahrnehmungen an gewissen grünen Glassorten, sowie an vielen Lösungen vegetabilischer Substanzen, wie des Farbstoffes der Lorbeerblätter, des Orcinharzes, des schwarzen Thees, der Samen von Colchicum autumnale, des schwefel-

*) Phil. Mag. [3] XXXII, 401; Pogg. Ann. LXXIII, 531.

sauren Strychnins. Er schreibt diese Erscheinung, welche er *innere Dispersion* nennt, der Reflexion an fremdartigen, in der Masse des durchsichtigen Körpers zerstreuten Theilchen zu, daher denn auch das zerstreute Lichtbündel gröfstentheils in der Reflexionsebene polarisirt sey. Während aber Brewster auch Herschel's Epipolismus als einen besonderen Fall der inneren Dispersion angesehen wissen will, hat gerade Stokes *) nachgewiesen, dafs der Fall der inneren Dispersion an fremdartigen Theilchen ganz zu trennen sey von einer Erscheinung, welche in vielen ganz homogenen Flüssigkeiten auftritt und nur in einer wirklichen Aenderung der Schwingungsdauer und Brechbarkeit des in die Masse der Flüssigkeit eindringenden und von da aus nach allen Richtungen ausgesendeten Lichtes ihre Erklärung findet.

Als ein Fundamentalversuch der Untersuchung von Stokes läfst sich der folgende betrachten. Wenn man ein reines Sonnenspectrum auf eine Lösung von schwefelsaurem Chinin fallen läfst, welche in einem Glastroge eingeschlossen ist, so bemerkt man, dafs der gröfsere Theil des sichtbaren Spectrums frei durch die Flüssigkeit geht, aber von einem Punkte etwa in der Mitte zwischen den Linien G und H bis noch eine Strecke jenseits des äufsersten Violett sieht man aus der Flüssigkeit Strahlen von himmelblauer Farbe hervorkommen, und die Schichte, welche diese Farbe aussendet, wird, je weiter über die Grenze des sichtbaren Violett hinaus, um so dünner. Es scheint demnach, als ob die Lösung von schwefelsaurem Chinin, welche durchsichtig ist für beinahe alle sichtbaren Strahlen, für alles Licht, welches brechbarer ist, als das äufserste Violett, fast völlig undurchsichtig sey.

*) Phil. Mag. [4] IV, 388; Pogg. Ann. LXXXVII, 480. Ausführlicher in Philos. Trans. 1852, Part II, 463; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 177.

Dunkle Streifen, ähnlich den Fraunhofer'schen Linien im sichtbaren Spectrum, unterbrechen auch das blaue, in der Chininlösung gebildete Band. Stokes zählte jenseits der Linie H noch 32 dunkle Streifen, und zweifelt nicht, dafs er mit einer Linse von gröfserer Brennweite und bei Anwendung einer feineren Spalte noch weit mehr Linien gesehen haben würde. Stokes hat keine Identificirung jener 32 Linien mit denjenigen versucht, welche in den früher von Becquerel, Draper und Silbermann abgebildeten chemischen Spectren enthalten sind, sie vielmehr selbstständig in die 5 Gruppen H, l, m, n, p abgetheilt. Unter günstigen Umständen vermochte er die Strahlen bis zur Gruppe p direct, d. h. ohne dafs sie vorher durch die wahre innere Dispersion, von Stokes „Fluorescenz" genannt, verändert waren, zu sehen, und er bemerkt, dafs die Corolle des Lavendels wohl die geeignetste Vorstellung von ihrer Färbung zu geben vermöchte.

Ein auffallender Unterschied besteht bezüglich des Absorptionsvermögens für die brechbarsten Strahlen zwischen Glas und Quarz. Nachdem Stokes alle Theile seines Apparates, Linsen und Prismen sowohl, als die Platten des Trogapparates, welcher die dispergirenden Lösungen enthielt, von Quarz hatte anfertigen lassen, erstreckte sich das Sonnenspectrum doppelt so weit über die Linie H hinaus, als bei Anwendung von Glas. Becquerel's photographisches Spectrum hatte sich auch bei der Anwendung von Quarz nicht über das System p hinaus erstreckt. Es ist aber schwer anzunehmen, dafs die noch brechbareren Strahlen eine viel geringere oder gar keine chemische Wirkung haben sollten. Als Stokes als Lichtquelle den Bogen der Volta'schen Batterie anwendete, fiel das Spectrum mit dem Quarzapparat sechsmal so lang aus, als das gewöhnlich sichtbare prismatische Farbenbild, und war von einem Ende zum andern mit

hellen Streifen durchzogen. Bei Anwendung des Entladungsfunkens einer Leidner Flasche waren die hellen Streifen allein sichtbar.

Den ganz besonderen Reichthum des electrischen Lichtes an den brechbareren Strahlen hat neuerdings E. Becquerel *) bestätigt, indem er fand, dafs ein nach Stokes' Vorschrift mit Lösungen von Aesculin oder von schwefelsaurem Chinin bemaltes Papier, von electrischem Licht beleuchtet, schöne blafsblaue Figuren zeigte. Auch Eisenlohr **) hat die nämliche Thatsache beobachtet. Das aus dem sogenannten electrischen Ei strömende Licht liefs im dunkeln Zimmer auf einem mit schwefelsaurer Chininlösung tapetenartig angestrichenen Papier alle Details der Malerei im schönsten Weifs auf tief violettem Grunde in einem Abstand von 10 bis 12 Fufs von dem Ei hervortreten.

Dafs die hier beschriebene „Fluorescenz" von Brewster's innerer Dispersion an fremdartigen Theilchen wesentlich verschieden sey, ergiebt sich aus der Nachweisung von Stokes, wonach das durch Fluorescenz in seiner Farbe geänderte Licht keine Spur von Polarisation zeigt, während das durch innere Dispersion zurückgesendete Licht immer vorzugsweise rechtwinkelig zur Einfallebene schwingt, auch unter verschiedenen Azimuten keineswegs die nämliche Färbung zeigt. Bei einer Lösung von Berlinerblau z. B. ist die Färbung bläulich bei einem Azimut von 90°, nelkenfarbig bei 100°, grünlich bei 120°, bläulich bei 150°, nelkenfarbig bei 170° u. s. w.

Wenn Becquerel in den seiner oben citirten Arbeit vorangeschickten Bemerkungen besonderen Werth darauf zu legen scheint, dafs er die Fluorescenz schon vor längerer

*) Ann. chim. phys. [3] XLII, 84.

**) Pogg. Ann. XCIII, 625.

Zeit an phosphorescirenden Körpern, z. B. an Schwefelcalcium, beobachtet habe, so ist dagegen anzuführen, dafs Stokes ausführlich bewiesen hat, dafs Fluorescenz und Phosphorescenz wesentlich verschiedene Erscheinungen sind, welche so wenig mit einander gemein haben, dafs die vorzugsweise phosphorescirenden Körper wenig oder nicht fluoresciren und umgekehrt. Die Phosphorescenz überträgt sich bekanntlich auf benachbarte Theilchen, bei der Fluorescenz bleiben die dunkeln Linien des Spectrums scharf begrenzt. Der auffallendste Unterschied aber besteht in dem augenblicklichen Auftreten und Wiederverschwinden der Fluorescenz beim Zulassen und Wiederabschliefsen der erregenden Strahlen.

Das blaue Licht, welches aus der Chininlösung hervorkommt, ist nicht homogen, sondern wird durch das Prisma in Strahlen verschiedener Brechbarkeit zerlegt. Uebrigens ist die Fluorescenz keineswegs auf die Erzeugung blauer Strahlen aus unsichtbarem Licht beschränkt. Ein Decoct von Krapp in Alaunlösung giebt gelbes und orangegelbes Licht etwa von der Linie D an bis über das äufserste Violett hinaus, eine alkoholische Lösung des grünen Farbstoffs der Blätter reiches rothes Licht von der Linie B an bis über die violette Grenze des sichtbaren Spectrums.

Neben diesen Lösungen zählt Stokes viele starre Körper, durchsichtige, wie opake auf, welche die Fähigkeit besitzen, Brechbarkeit und Farbe des auffallenden Lichtes theilweise zu verändern. Holz, Kork, Papier, baumwollenes und wollenes Zeug, Elfenbein, Federn, Leder u. s. w. haben sich fluorescirend erwiesen. Die schon von J. Herschel beobachtete Eigenschaft des Curcumapapiers, ein verlängertes Spectrum zu zeigen, beruht auf jener Wirkung. Manche Exemplare von Flufsspath und uranhaltigen Verbindungen, insbesondere das sogenannte Kanarienglas, sind vorzüglich wirksam.

Unter allen Umständen aber besteht die Veränderung der Brechbarkeit in einer Erniedrigung derselben, also in einer Verlangsamung der Schwingungen. Von den theoretischen Betrachtungen, welche Stokes zur Erklärung der Fluorescenz anstellt, führen wir hier nur Weniges an. Die Gleichheit der Periode in den erregenden und erregten Schwingungen beweist die Mechanik unter zwei Voraussetzungen: 1) dafs die Schwingungen unendlich klein, 2) dafs die das schwingende Molecül nach der Gleichgewichtslage zurückführenden Kräfte der ersten Potenz der Ausweichung proportional anzunehmen seyen. Stokes ist nun der Ansicht, dafs die durch die Schwingungen hervorgerufenen chemischen Zersetzungen schliefsen lassen, dafs jene wenn auch gegen eine Lichtwelle, doch nicht im Verhältnifs zum Moleculardurchmesser als unendlich klein zu betrachten seyen. Setze man aufserdem noch in dem Ausdruck der zurückführenden Kräfte die mit der ersten Potenz der Ausweichung multiplicirten Coëfficienten Null oder sehr klein, so resultire zwar immer noch eine Bewegung um einen mittleren Gleichgewichtszustand, aber keineswegs von der Periode der erregenden Schwingungen.

Der nämliche Körper behält seine fluorescirende Kraft in verschiedenen Aggregatformen bei, wie z. B. das Chlorophyll in Lösung und im grünen Blatt, das salpetersaure Uranoxyd gelöst und als fester Krystall. Dieser Umstand beweist, dafs die Fluorescenz nicht von den Oscillationen der complexen Molecüle, sondern von den Schwingungen ihrer Bestandtheile ausgeht, und dafs dieser Vorgang, sowie die innig mit ihr zusammenhängende Absorption, von höherer Ordnung ist, als z. B. die Erscheinungen der Polarisation, welche in vielen Fällen offenbar nur durch die Krystallaggregation der Molecüle bedingt ist.

Die Absorption hält Stokes als identisch mit der zu Molecularstörungen verbrauchten Bewegungsgröfse, und diese Ansicht hat allerdings einen sichereren Grund in den Gesetzen der Bewegung, als die übrigens so sinnreiche Theorie von Wrede *), welche verlangt, dafs Licht allein durch Interferenz im Aether zum wirklichen Verschwinden komme. Die Hypothese von Stokes wird in hohem Grade durch die früher mitgetheilten Untersuchungen von Draper **) gestützt, welcher bewies, dafs Licht, welches auf gewisse Substanzen chemisch gewirkt hat, dadurch in gleichem Mafse die Fähigkeit verliert, gleiche Wirkungen auf die nämlichen Substanzen noch weiter auszuüben. E. Becquerel ***) hat neuerdings versucht, ein Spectrum, welches seiner ganzen Länge nach gespalten war, indem die untere Hälfte von gewöhnlichem weifsem Papier, die obere Hälfte von mit Chininlösung getränktem Papier aufgefangen wurde, photographisch abzubilden, um zu entscheiden, ob das durch Fluorescenz veränderte Licht noch gleiche photographische Kraft mit dem unveränderten besitze. Er ist jedoch noch nicht zu völlig entscheidenden Resultaten gelangt.

Wenn man die zurückführenden Kräfte vorzugsweise höheren Potenzen der Ausweichung aus der Gleichgewichtslage proportional setzt, so ist nicht von vornherein ersichtlich, warum zwei gleich helle einfallende Lichtbündel eben gerade die doppelte Intensität des dispergirten Lichtes erzeugen, und ferner, warum die Farbeänderung sehr brechbarer Strahlen durch gleichzeitig einwirkendes Licht von geringerer Brechbarkeit nicht verhindert, oder auch nur vermindert werde. Zur Erklärung dieser Thatsachen genügt es,

*) Pogg. Ann. XXXIII, 353.

**) Vergl. diese Annalen LXXX, 153.

***) Ann. chim. phys. [3] XLII, 85.

nach Stokes, anzunehmen, dafs immer nur eine geringe Zahl dispergirender Molecüle an dem Vorgange sich betheiligen, so dafs zwei gleich helle einfallende Lichtbündel eben die doppelte Zahl von Theilchen in Angriff nehmen. Wenn dann von einem Bündel stark brechbarer erregender Strahlen etwa 1 Procent aller Molecüle in Bewegung gesetzt wird, so kann ein gleichzeitig einfallendes, gleich helles Strahlenbüschel niederer Brechbarkeit nur auf 1 Procent der bewegten, also auf 0,0001 aller vorhandenen dispergirenden Theilchen störend einwirken.

Um die Brechbarkeitsänderung oder „Fluorescenz" an opaken und transparenten Körpern bei blofsem Tageslicht mittelst einfacher Vorrichtungen beobachten zu können, schreibt Stokes folgendes Verfahren vor. Im Fensterladen eines dunkeln Zimmers wird ein Loch von mehreren Zollen Durchmesser ausgeschnitten und dicht darunter ein kleines, oben geschwärztes Brett befestigt, als Träger der zu untersuchenden Substanzen. Das Loch im Laden wird mit dem Hauptabsorbens geschlossen, welches nur den brechbarsten Strahlen, sowohl den schwach leuchtenden, als den unsichtbaren, Durchgang gestattet, dagegen die Strahlen vom gröfseren Theil des sichtbaren Spectrums auffängt. Eine Lösung von Kupferoxydammoniak, oder ein dunkelblaues Glas, verbunden mit einer Schichte schwacher Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd, sind dazu geeignet. Ein zweites Mittel oder Absorbens ist so gewählt, dafs es für die Strahlen, welche das erste Mittel auffängt, möglichst durchgängig, für die vom ersten durchgelassenen Strahlen aber opak ist. Beide Mittel zusammen müssen also eine sehr starke Annäherung zur vollkommenen Dunkelheit geben, und ein Gegenstand, welcher durch das erste Absorbens beschienen, durch das zweite aber betrachtet wird, kann nur vermöge Fluorescenz sichtbar seyn. Zudem hat man eine

einfache Controle, zu entscheiden, ob das Licht, welches das Auge empfängt, wirklich auf diesem Wege entstanden ist, oder noch von beiden Medien einfach durchgelassen ist. Der Lichteindruck mufs im ersten Falle verschwinden, wenn man das zweite Absorbens anstatt vor das Auge, ebenfalls vor die Oeffnung im Laden bringt, im zweiten Falle aber wird sich nichts ändern. Uebrigens verräth die Fluorescenz ihr Daseyn auch schon durch Farbenänderung. Noch sicherer fand Stokes die Vergleichung, wenn er neben die zu untersuchende Substanz eine kleine weifse Porcellantafel legte, welche gar nicht fluorescirt, und beide Objecte gleichzeitig beobachtete.

Auf eine sehr artige Weise kann man den Effect der Brechbarkeitsänderung unmittelbar vor Augen führen, wenn man die Substanz auf die Porcellantafel legt, und beide so mit einem Schirm bedeckt, dafs das Feld eines in demselben angebrachten Schlitzes zur Hälfte mit der Substanz, zur Hälfte mit der Porcellantafel ausgefüllt erscheint, und wenn man dann anstatt des zweiten oder complementaren Absorbens ein Prisma vor das Auge bringt. Stokes konnte mit diesen Mitteln die Fluorescenz des weifsen Papiers selbst an ungewöhnlich trüben Tagen beobachten.

Photographie.

Th. Woods *) hat die so empfindliche photographische Methode mit Collodion zu einer Untersuchung über die Natur der Sonnenscheibe benutzt. Er stellte auf der nämlichen Platte nebeneinander 6 oder 8 Abbildungen der Sonne dar, indem er das Objectiv bei der ersten nur momentan, bei

*) Phil. Mag. [4] VIII, 24.

jeder folgenden aber immer etwas länger öffnete. Die Bilder wurden, obgleich alle übrigen Verhältnisse ungeändert geblieben waren, um so gröfser, je gröfser die Wirkungszeiten waren, und der Effect war in der Mitte des Bildes unverkennbar kräftiger, und zwar von der Art, welche die Photographen mit dem Ausdruck „verbrannt" bezeichnen. Dieser verbrannte Fleck nahm ebenfalls mit der Wirkungszeit an Gröfse zu. — Ganz entsprechende Wahrnehmungen machte Woods bei den photographischen Abbildungen der Flammen von Talgkerzen oder von Gaslicht. Er gedachte nun auch, einen glühenden festen Körper abzubilden, aber weder weifsglühendes Eisen, noch Platin wirkten auf die empfindliche Schicht; ein Stück Kalk aber, welches durch die Knallgasflamme glühend gemacht war, bildete sich stets nach seinem ganzen Umfange in gleicher Gröfse ab, ob die Wirkungszeit eine längere oder eine kürzere war. Nach diesen Analogieen glaubt Woods schliefsen zu dürfen, dafs das Sonnenlicht nicht von einem glühenden starren Körper, sondern von einer Gasmasse ausströme, ein Schlufs, welcher bekanntlich durch das Ansehen der Sonnenflecken, wie durch die polarisationsfreie Beschaffenheit des Sonnenlichts gestützt wird.

Woods hat zu den angeführten Versuchen eine ganz besonders empfindliche Collodionschichte nach einer ihm eigenthümlichen Methode dargestellt. Nach derselben wird eine Lösung von 40 Gran schwefelsaurem Eisenoxydul, 24 Gran Jodkalium und 6 Gran Kochsalz in 2 Unzen Weingeist mit 2 Drachmen Aether gemischt bereitet, und derselben noch einige Tropfen Ammoniaklösung zugesetzt. Nachdem man 4 Unzen Collodion mit 1 Drachme gesättigter Kochsalzlösung versetzt hat, mischt man 3 Theile dieser Substanz mit 1 Theil der klaren Lösung. Man breitet diese Mischung in der gewöhnlichen Weise auf Glas aus und taucht dieses 1 bis

1,5 Minuten in eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (30 Gran auf 1 Unze). Man entwickelt das Bild mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (20 bis 30 Gran auf 4 Unzen), und nachdem man diese Lösung wohl abgewaschen hat, fixirt man durch Eintauchen in unterschwefligsaures Natron, welchem Ammoniaklösung zugesetzt ist (auf 6 bis 8 Unzen etwa 20 Tropfen).

Da alkalische Reaction in der zuerst beschriebenen Lösung oder im Collodion dem Bild unvermeidlich eine wolkige Beschaffenheit giebt, so empfiehlt Woods, den Raum, in welchem mit diesen Substanzen gearbeitet wird, sorgfältig von ammoniakalischen Dünsten frei zu halten.

In einer späteren Mittheilung bemerkt Woods *) noch zusätzlich, dafs die empfohlene Lösung besser wirke, wenn sie bereits mehrere Tage alt sey, ferner dafs die Bilder kräftiger, als durch das Eisensalz, mittelst der gewöhnlich gebrauchten Lösung von Pyrogallussäure entwickelt werden; endlich dafs man, anstatt Kochsalz zum Collodion zu setzen, um ein recht kräftiges Bild zu erhalten, besser thue, auf jede Drachme der Mischung von Collodion und der Eisenlösung 1 Tropfen Chloroform zuzusetzen. Dasselbe schlage zwar beim Einfallen in die Mischung zuerst Baumwolle aus dem Collodion nieder, diese löse sich aber beim Schütteln sofort wieder auf.

J. Spiller und W. Crookes **) haben sich bestrebt, einem Hauptmangel, welcher der Anwendung des ohne Vergleich empfindlichsten photographischen Mittels, des Collodions, noch anklebte, und welcher in der grofsen Vergänglichkeit seiner lichtempfindlichen Eigenschaft besteht, abzuhelfen. Der Grund, warum die präparirten Collodionschichten

*) Phil. Mag. [4] VIII, 213.

**) Phil. Mag. [4] VII, 349.

nur wenige Stunden lang brauchbar bleiben, liegt in dem raschen Austrocknen derselben. Darum schlug Girod vor, die Collodionschicht mit so viel Silbersolution, als durch die Capillarität zurückgehalten würde, zwischen zwei Glasplatten zu legen, Gaudin dagegen, sie in vollkommenen luftdichten Kästchen noch feucht aufzubewahren. Spiller und Crookes haben es vorgezogen, zu einem chemischen Mittel zu greifen, welches vermöge seiner mächtigen Anziehung zum Wasser dieses auf der Collodionschichte zurückzuhalten vermag. Ein solcher Körper mufs neutral seyn und mit dem Silber keine unlösliche Verbindung bilden, Bedingungen, welche die salpetersauren Salze von Kalk, Magnesia und Zink erfüllen. Das letzte dieser Salze wurde als das anwendbarste befunden.

Die mit Collodion (welches die Jod-, Brom- und Chlorverbindungen des Ammoniaks zu gleichen Theilen enthält) überzogene Platte wird durch Eintauchen in die gewöhnliche Silberlösung (30 Gran Salz auf 1 Unze Wasser) empfindlich gemacht und dann in eine zweite Lösung gebracht, bestehend aus 2 Unzen geschmolzenen salpetersauren Zinkoxyds, 35 Gran salpetersauren Silberoxyds und 6 Unzen Wasser. In diesem Bad läfst man die Platte, bis die empfindliche Schicht ganz von der Zinklösung durchdrungen ist, trocknet dann eine halbe Stunde lang auf Fliefspapier, bis alle oberflächige Feuchtigkeit verschwunden ist, und hebt die Platte zum Gebrauche auf. Nach der bis jetzt gewonnenen Erfahrung der beiden genannten Chemiker kann man mit der Einwirkung des Lichtes, oder auch, wenn diese gleich vorgenommen wurde, mit dem Hervorrufen des Bildes eine ganze Woche warten, da das Zinksalz so lange seinen Dienst, die Collodionschichte feucht zu erhalten, in hinreichendem Grade verrichtet.

Der Vortheil dieser neuen Verbesserung der photographischen Methode leuchtet ein, da man jetzt das empfindliche Collodion auch zur Gewinnung von Abbildungen in sehr unvollkommen erleuchteten Räumen verwenden kann, indem man durch längere Dauer der Lichteinwirkung ersetzt, was an der Intensität des Lichtes abgeht.

Wenn man einen kleinen Zusatz von salpetersaurem Zinkoxyd zu der gewöhnlichen salpetersauren Silberlösung macht, so leidet deren Wirkung durchaus nicht darunter, und man hat den Gewinn, dafs das bei sehr heifsem Wetter eintretende so lästige theilweise Auftrocknen der Schichten vor Beendigung des Processes vermieden wird. — Ein noch kleinerer Zusatz jenes Salzes würde selbst in Talbot's photographischem Verfahren nützlich seyn, indem er die Dauer der Empfindlichkeit der präparirten Platten erhöhte.

Niépce de St. Victor*) hat das im vorjährigen Berichte**) erwähnte Verfahren der heliographischen Gravirung von Stahl- und Glasplatten vervollkommnet, indem er den hauptsächlich aus gelöstem Asphalt (Judenpech, bitume de Judée) bestehenden Firnifs mit zahlreichen flüchtigen organischen Oelen combinirte, um die Verbindung herauszufinden, welche sich in einer vollkommen ebenmäfsigen Schichte auftragen läfst, grofse Lichtempfindlichkeit besitzt, und dem nach der Lichtwirkung angewendeten Aetzmittel gerade das gehörige Mafs von Widerstand entgegensetzt.

Er fand zunächst, dafs jener heliographische Firnifs bedeutend an Empfindlichkeit gewinnt, wenn man ihn mehrere Stunden lang der Luft und dem Sonnenlichte aussetzt. Ueber 10 bis 12 Stunden darf man aber nicht hinausgehen, wenn

*) Compt. rend. XXXIX, 618.

**) Diese Annalen LXXXVIII, 218.

die Bilder vollkommen scharf werden sollen. Sie werden unvollkommen, wie mit einem Schleier überzogen, wenn jene Dauer der Luft- und Lichteinwirkung auf den Firnifs überschritten wurde. — Niépce theilt eine lange Liste flüchtiger Oele mit, eingetheilt in zwei Klassen, in solche, welche den Aether, und in solche, welche das Benzol trüben, und verbreitet sich über die Wirkung von Mischungen dieser Oele auf die beiden genannten Flüssigkeiten. Für seinen heliographischen Firnifs giebt er unter Allen dem flüchtigen Oel aus Citronenschalen den Vorzug, so dafs derselbe die folgende Zusammensetzung erhält :

Benzol	90	Gramm
Flüchtiges Oel der Citronenschalen	10	„
Reines Judenpech	2	„

Dieser Firnifs ist flüssiger, als der früher angewendete; er läfst sich, was die Empfindlichkeit bedeutend erhöht, in sehr dünner gleichförmiger Schichte auftragen und trocknet leichter. Die zartesten Schattirungen zeichnen sich gut auf ihm ab. Gegen diese Vortheile bietet der Firnifs nur den einen Nachtheil, den Aetzmitteln nicht immer einen hinreichenden Widerstand zu bieten.

Aber auch diesem Uebelstand hat Niépce durch ein neues Verfahren abzuhelfen gewufst, welches darin besteht, dafs er die Platte, nachdem das Licht auf sie eingewirkt hat, in einem geschlossenen Kasten den Dämpfen gewisser Oele in ganz ähnlicher Weise aussetzt, wie die Daguerre'schen Platten den Quecksilberdämpfen ausgesetzt werden. Man darf dabei auf keinen Fall die Temperatur von 70° bis 80° überschreiten, weil sich sonst die Firnifsschichte im Uebermafs der Dämpfe des flüchtigen Oels löst. Niépce empfiehlt vielmehr, nur eine ganz leichte Dampfentwickelung hervorzurufen, die Platte derselben dann 2 bis 3 Minuten ausgesetzt zu lassen, wieder etwas zu erwärmen u. s. f., und

zuletzt die Platte vor Anwendung des Aetzmittels an der Luft trocknen zu lassen. Am besten soll sich zu diesen „Bedampfungen“ das Bergamotöl eignen.

Um bei Anwendung der angegebenen Mittel ein photographisches Bild auf Glas oder Papier auf die Stahlplatte zu übertragen, bedarf es nur kurzer Dauer der Lichtwirkung. Um rasch und leicht mit der Camera obscura direct operiren zu können, dürfte die Schichte immer noch gröfsere Empfindlichkeit haben.

Niépce hat durch Zusatz von 1 Gramm Caoutchouc, welches vorher in Terpentinöl aufgelöst wurde, dem Firnifs die Eigenschaft ertheilt, ohne vorhergegangene Bedampfung für das Aetzmittel völlig undurchdringlich zu seyn. Er ist namentlich brauchbar für heliographische Gravirung auf Glas. Man verfährt wie bei der Metallplatte, und setzt die Glasplatte dann den Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure aus, oder man gieſst wässerige Fluorwasserstoffsäure darauf, wenn man tiefer ätzen will. Bei Anwendung solcher farbiger Gläser, bei welchen die Farbe nur in einer dünnen Schichte auf einer Seite aufgetragen ist, erhält man mittelst des angegebenen Verfahrens helle Bilder auf farbigem Grunde.

Eine andere Art photographischer Gravirung ist von Baldus angewendet worden, und Nicklès*) beschreibt die Grundzüge der Methode, wie folgt:

Auf eine mit Steinöl überzogene Kupferplatte wird ein positives photographisches Bild gelegt. Nachdem die Sonne eine Viertelstunde eingewirkt hat, lassen sich mit einem Lösungsmittel nur noch diejenigen Stellen der harzigen Schicht wegwaschen, auf welche das Licht nicht gewirkt hat, und es

*) Sill. Am. Journ. [2] XVIII, 390.

entsteht hierdurch ein negatives Bild auf der Kupferplatte von sehr zarter Zeichnung, welche durch zweitägiges Einwirken des diffusen Tageslichts noch mehr Festigkeit erhält. Die Platte wird dann in Verbindung mit einer galvanischen Batterie in ein Bad von Kupfervitriol gesenkt. Wenn sie den negativen Pol bildet, so setzt sich auf die nicht mehr durch eine Harzschichte bedeckten Stellen Kupfer ab; bildet sie den positiven Pol, so wird an diesen Stellen Kupfer weggenommen, so dafs man Abdrücke, im ersten Falle nach Art der Holzschnitte, im letzteren Falle nach Art der gravirten Kupferplatten nehmen kann.

E. Becquerel*) ist dem Ziele, welches er seit mehreren Jahren beharrlich verfolgt, photographische Abbildungen in den natürlichen Farben zu erzielen (Heliochromie), wieder um einen kleinen Schritt näher gerückt, namentlich durch präcisere Ausbildung der Methode, das Sonnenspectrum in allen seinen Farben auf Silberplatten darzustellen.

Bei der für diese Abbildungen geeigneten Präparation der Silberplatten handelt es sich um Darstellung eines Subchlorids des Silbers, und Becquerel hat erkannt, dafs die Präparation der empfindlichen Schicht rasch verlaufen müsse, wenn nicht das Subchlorid durch fernere Einwirkung des Chlors in gewöhnliches Chlorid verwandelt werden solle, wo sie dann zwar für die unsichtbaren Strahlen jenseits des Violett sehr empfindlich, aber für die Abbildung der Farben des Spectrums wenig geeignet werde. Der genannte Physiker empfiehlt, die Platte zuvörderst so vollkommen zu poliren, als diefs für die Darstellung Daguerre'scher Bilder erforderlich ist, und sie dann mittelst feiner Kupferdrähtchen als positiven Pol einer galvanischen Kette in eine Mischung aus 8 Theilen Wasser auf 1 Theil Salzsäure ein-

*) Ann. chim. phys. [3] XLII, 81.

zutauchen. Für Daguerre'sche Viertelplatten (106 Millim. lang, 80 Millim. breit) wendet Becquerel Ein Bunsen'sches Element an, für halbe Platten zwei, für ganze drei solcher Elemente. Man soll den negativen Poldraht in 8 bis 10 Centimeter Abstand vor der Platte hin- und herführen, damit sich eine gleichmäfsige Schichte von Chlorid auf derselben bilde. Die Platte geht dabei durch eine Farbenfolge gleich derjenigen der Newton'schen Ringe im durchfallenden Lichte, und man mufs in einem halbdunkelen Zimmer arbeiten und die Platte öfter herausnehmen, um bei der passenden Farbe, welche je nach der Bestimmung der Platte von der dritten, vierten oder fünften Ordnung ist, einhalten zu können. Man wascht dann mit destillirtem Wasser und trocknet durch Erhitzen mit der Alkohollampe, indem man zugleich auf die Platte bläst, um die Verdampfung zu beschleunigen. Bei Lampenlicht erscheint die Oberfläche alsdann mit einem leichten weifslichen Staub, wie mit einem Schleier bedeckt. Es ist nöthig, denselben vor der Einwirkung des Lichtes durch Poliren mit einer Sammtfeile wegzunehmen, wenn die Farben nachher den gehörigen Grad von Lebhaftigkeit annehmen sollen.

Um das Verfahren vollkommen zu regeln, hat Becquerel mittelst Einschaltung eines Voltameters die Menge Wasserstoffgas und dadurch mittelbar die Menge von Chlor bestimmt, welche je nach der Bestimmung der Platte entwickelt und auf letztere abgesetzt werden mufs. Er fand, dafs sich auf den Quadratdecimeter 2,8 Cubikcentimeter Chlorgas absetzen müssen, damit das Violett der zweiten Ordnung auf der Platte zum Vorschein komme. Nimmt man die Dichte der gebildeten Chlorverbindung des Silbers zu 5,277 an, so berechnet sich daraus die Dicke der Schichte zu 0,00068 Millimeter. — Damit das Violett der dritten Ordnung hervortrete, auf welchem schon gute photochromatische Bilder

entstehen, müssen auf 1 Quadratdecimeter Fläche 3,8 bis 3,9 Cubikcentimeter Chlorgas sich absetzen, was eine Schicht von 0,00092 bis 0,00095 Millimeter Dicke ausmacht. Um endlich den Farbenton der vierten Ordnung zu erhalten, auf welchem sich das Spectrum sehr schön abbildet, bedarf es 6,5 bis 6,9 Cubikcentimeter Chlor auf die Flächeneinheit; also einer Schichte von 0,00158 bis 0,00168 Millim. Dicke.

Die so präparirten Platten erhalten sich, wenn sie vor dem Lichte geschützt werden, beliebig lange in vollkommen brauchbarem Zustande.

Auch den Einfluſs einer der Lichtaussetzung vorhergehenden Erhitzung, welchen Becquerel schon in früheren Arbeiten besprochen hatte, hat derselbe nun sorgfältiger regulirt. Wenn man die präparirte Platte mit der Alkoholflamme erhitzt, nimmt sie bei 100° eine rosenrothe Färbung an, bei 200° schmilzt das Chlorid und die empfindliche Schicht wird zerstört. Wenn man aber auch vor dieser Grenze einhält, bringt zwar das diffuse Tageslicht und das Sonnenlicht eine weiſse Färbung hervor und die Tinten der farbigen Bilder treten im Allgemeinen klarer heraus, aber die gelben und grünen Farben werden zu hell, dem Weiſs ähnlich. Becquerel hat es darum vortheilhaft gefunden, die Platten eine Reihe von Tagen hindurch in Wasser auf 30° bis 35° Temperatur zu erhalten. Nach 8 bis 10 Tagen waren sie zur Reproduction der Bilder in der dunkelen Klammer vorzüglich geeignet. Der genannte Physiker giebt nicht an, worin eigentlich die Modification der empfindlichen Schicht bei dieser langdauernden gelinden Erwärmung besteht, sondern bemerkt nur, daſs auch die gewöhnlich jodirten Daguerre'schen Platten auf diese Weise in 24 Stunden so verändert werden, daſs eine weiſse Schichte an die Stelle des goldgelben Jodsilbers trete.

Eine ähnliche Zubereitung, wie durch Erhitzung, kann man der Chlorsilberplatte durch Bestrahlung mit dem zwischen den Linien A und B des Spectrums gelegenen rothen Lichte ertheilen. Man wendet eine Combination eines rothen, mit Kupferoxyd gefärbten, und eines blauen, mit Kobaltoxyd gefärbten Glases an, und läfst das Sonnenlicht 1 bis 2 Stunden, oder das diffuse Tageslicht 1 bis 2 Tage einwirken. Die Platte wird unter diesem Einflufs dunkelviolett, selbst schwarz, und nimmt alsdann von weifsem Licht den Eindruck von Weifs auf, wenn auch nicht in gleicher Intensität, als bei vorausgegangener Erhitzung, und die Farben treten klar auf dunkelem Grunde hervor, wodurch das Ansehen des Ganzen gewinnt.

Becquerel liefs das Sonnenlicht durch den Metallspiegel eines Heliostaten zurückwerfen, durch ein Prisma von Schwefelkohlenstoff oder reinem Flintglas zerstreuen, hierauf durch eine achromatische Linse von 30 Centimeter Brennweite gehen, und das Spectrum nahm dann auf der Platte eine Länge von 80 Millimeter auf 12 bis 15 Millimeter Breite ein. Wenn man der durchlassenden Spalte eine Breite von nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Millimeter giebt, werden die Fraunhofer'schen Linien deutlich sichtbar; aber es bedarf mehrerer Stunden der Einwirkung des Lichtes.

Bei den vorher nicht erhitzten Platten beginnt die Wirkung bei den grünen und gelben, dann bei den orangenen und rothen, im Allgemeinen also bei den hellsten Strahlen. Während zuletzt das Blau und Violett hervorkommt, nehmen die andern Farben mehr Lebhaftigkeit an, mit Ausnahme des Roth zwischen B und A, welches schnell in dunkeles Violett übergeht.

Läfst man die Platte noch länger dem Lichte ausgesetzt, so stellt sich zuerst im Grün und Gelb ein grauer Ton ein, welcher sich von da aus über das ganze Spectrum verbreitet,

so dafs dieses durch vollständige Zersetzung des Chlorsilbers sich in einen einfarbigen Streif verwandelt. — Ueber das sichtbare Violett hinaus erstreckt sich, wenn die Chlorsilberschichte rasch dargestellt wurde, die photochromatische Wirkung nicht.

Das vorgängige längere Erhitzen der Platte giebt den grofsen Vortheil, das Dunkeln der rothen Parthie zwischen B und A zu beschränken und die weifsen Strahlen in Weifs, anstatt in Grau, erscheinen zu lassen. — Auf einer durch vorgängige Bestrahlung mit rothem Licht gedunkelten Platte treten Orange, Gelb und Grün auch zuerst auf; sie erhalten sich aber besser, während Blau und Violett einerseits und Roth andererseits hervorkommen, und stechen auf dem dunkelen Grunde ohnehin lebhafter ab. Dafür ist aber die Parthie zwischen B und A zu dunkel, obgleich man durch Zwischenlegung eines Schirmes aus einer schwachen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd die Wirkung jener rothen Strahlen etwas mäfsigen kann.

Bei Beachtung aller empfohlenen Vorschriften kann man, wie Becquerel bemerkt, aufser der Abbildung des Spectrums auch sehr schöne Bilder der von polarisirtem Lichte in Krystallen erzeugten Farbenringe erhalten, welche den direct gesehenen Erscheinungen ähnlich sind, während die mit anderen photographischen Mitteln entworfenen Ringsysteme wegen der vorzugsweisen Mitwirkung der unsichtbaren chemischen Strahlen andere Intensitätsverhältnisse zeigen. Auch die Bilder der Camera obscura vermochte Becquerel ziemlich gut mit ihren Farben darzustellen. Aber ein Mittel, sie zu erhalten, zu fixiren, hat der genannte Forscher noch nicht ausfindig zu machen gewufst.

B. Chemie.

a. Unorganische Chemie.

Ueber das Krystallwasser in einigen Doppelsalzen,

namentlich in solchen, wo ein leichtlösliches Salz mit einem schwerlöslichen verbunden ist, hat H. Rose *) Untersuchungen angestellt. Er erkennt in dem Krystallwasser das Band, durch welches die Salze von verschiedener Löslichkeit inniger verbunden sind und der zersetzenden Kraft des Wassers stärker widerstehen. Der Polyhalit, ein aus schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali nebst Wasser bestehendes Mineral, giebt an Wasser verhältnifsmäfsig wenig ab im Vergleich zu der Menge der löslicheren Salze, welche aus dem durch gelindes Erhitzen seines Krystallwassers beraubten Polyhalit bei der Behandlung mit Wasser ausgezogen werden. Dasselbe findet statt bei dem Doppelsalz von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Kali, welches A. Phillips in einer Weinsteinsäurefabrik bei London in schönen tafelartigen Krystallen bemerkt hat, und bei dem Gay-Lussit oder der Verbindung von kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Natron und Krystallwasser. Das schwefelsaure Kalk-Kali stellte Rose auch selbst dar, indem er eine Mischung ungefähr gleicher Volume einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali und einer Lösung von schwefelsaurem Kalk lange stehen liefs, wo sich endlich eine krystallinische Substanz von zarter blätteriger Form und der Zusammensetzung $CaO, SO_3 + KO, SO_3 + HO$ ausscheidet (bei Einer Darstellung wurde das Salz mit 5 Aeq. Wasser erhalten). Aus der Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Strontian und überschüssigem schwefelsaurem Kali

*) Pogg. Ann. XCIII, 1 u. 594.

erhielt Rose auch ein Doppelsalz in mikroscopischen Prismen, das nach dem Trocknen bei 100° auf 1 Aeq. $SrO, SO_3 + KO, SO_3$ nur ½ Aeq. Wasser enthielt. Die wasserfreie Verbindung von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Natron, welche sich in der Natur als Glauberit findet, liefs sich nicht künstlich nachbilden.

Ueber den Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

H. Rose*) hat, im Anschluſs an seine früheren Versuche über das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsauren Salzen**), die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit Thonerde untersucht.

Bei der Mischung von kalt bereiteten Lösungen von Kalialaun und einfach-borsaurem Natron, letzteres im Ueberschusse angewandt, erhält man einen sehr voluminösen Niederschlag, welcher, nicht ausgewaschen sondern unmittelbar nach dem Filtriren zwischen Fliefspapier gepreſst und bei 100° getrocknet, wesentlich aus $3\,(Al_2O_3, BO_3 + HO) + (NaO, BO_3 + 2\,HO)$ nebst etwas beigemengtem schwefelsaurem Kali besteht. Daſs in diesem Niederschlag das einfach-borsaure Natron wirklich eine chemische Verbindung mit der borsauren Thonerde bildet, geht nach Rose daraus hervor, daſs es in derselben keine Kohlensäure anzieht. Auswaschen mittelst kalten Wassers zersetzt die Verbindung, und entzieht das borsaure Natron gänzlich und der borsauren Thonerde die Hälfte der Borsäure; der bei 100° getrocknete Rückstand hat die Zusammensetzung $(Al_2O_3, BO_3 + 2\,HO) + Al_2O_3, 3\,HO$.

*) Pogg. Ann. XCI, 452.

**) Vergl. diese Annalen LXXXIV, 216; LXXXVIII, 224.

Wird statt des einfach-borsauren Natrons das zweifach-borsaure Natron zur Fällung von Kalialaun angewendet, fügt man es im Ueberschufs hinzu und vermischt die Lösungen kalt mit einander, so erhält man eine sehr voluminöse Fällung, welche zweifach-borsaures Natron und eine Verbindung von Thonerde und Borsäure enthält, deren Borsäuregehalt gröfser ist als der in dem durch einfach-borsaures Natron erzeugten Niederschlag. Die nicht ausgewaschene, bei 100° getrocknete Fällung enthält $4\,(Al_2O_3,\,2\,BO_3 + 3\,HO) + Al_2O_3,\,3\,HO + (NaO,\,2\,BO_3 + 5\,HO)$, gemengt mit 1 Atom schwefelsauren Kalis oder Natrons, welche Zusammensetzung auch durch $3\,(Al_2O_3,\,2\,BO_3 + 4\,HO) + 2\,(Al_2O_3,\,BO_3 + HO) + (NaO,\,2\,BO_3 + 5\,HO)$ ausgedrückt werden kann. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser verliert die Verbindung das zweifach-borsaure Natron, und die borsaure Thonerde $\frac{7}{15}$ ihres Gehaltes an Borsäure; nach dem Trocknen bei 100° hat die ausgewaschene Verbindung die Zusammensetzung $2\,(Al_2O_3,\,BO_3 + 2\,HO) + Al_2O_3,\,3\,HO$.

Rose hat auch das Verhalten der Kohlensäure gegen Thonerde untersucht. Gewöhnlicher (Kali und Ammoniak enthaltender) Alaun wurde in vielem Wasser gelöst und mittelst überschüssigen kohlensauren Ammoniaks gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte, die salzsaure Lösung des (noch schwefelsäurehaltigen) Niederschlags mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag erst mit siedendem, dann so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure enthielt. Der mit Säuren stark brausende Niederschlag ergab lufttrocken auf 1 At. Thonerde 1 At. Ammoniumoxyd, 2 At. Kohlensäure und 4 At. Wasser, und Rose drückt seine Zusammensetzung aus durch die Formel $Al_2O_3,\,3\,HO + (NH_4O,\,2\,CO_2 + HO)$.

Ueber den Schmelzpunkt und die Umwandlungen des Schwefels.

Brodie *) hat hierüber Versuche angestellt, aus welchen er folgende Resultate ableitet.

Der Schmelzpunkt des rhombisch (aus Schwefelkohlenstoff, Weingeist oder Benzol) krystallisirten Schwefels liegt bei 114°,5, aber ein höherer Schmelzpunkt kann leicht gefunden werden, weil der rhombische Schwefel schon unter seinem Schmelzpunkt, bei 100 bis 114°,5, in die monoklinometrische Modification übergeht. Diese Umwandlung zeigt sich namentlich rasch bei fein gepulvertem Schwefel, langsamer bei Anwendung grofser Krystalle. Schwefel, welcher bei 114°,5 geschmolzen und nicht über 115° erhitzt wurde, bleibt nach dem Festwerden stets durchsichtig; solcher, welcher über 115° erhitzt war, wird bei und nach dem Abkühlen mehr oder weniger undurchsichtig.

Wird Schwefel hinlänglich lange auf 100 bis 114°,5 erwärmt, so erhält er den Schmelzpunkt 120°, welcher der monoklinometrischen Modification angehört. Wird die Temperatur nicht merklich über 120° erhöht, so ist der Erstarrungspunkt von dem Schmelzpunkt 120° nicht merklich verschieden. Wurde der Schwefel aber stärker erhitzt, so erstarrt er erst bei einer niedrigeren Temperatur, welche bis zu 111° sinken kann; solcher Schwefel schmilzt bei dem nachherigen Erwärmen nahezu bei derselben Temperatur, bei welcher er erstarrte. Brodie schreibt diese Erscheinung dem Umstand zu, dafs über 120° sogleich ein Theil des Schwefels in die zähe Modification übergehe, die einen niedrigeren Schmelzpunkt habe. Schwefel, welcher nahe bis

*) Proceedings of the London Royal Society, VII, 24.

zu seinem Siedepunkt erhitzt und dann in Wasser gegossen worden war, zeigte nach dem Erhärten den Schmelzpunkt 112°; er wurde vor dem Schmelzen durchsichtig, zähe und elastisch.

Die bei dem Ausziehen von solchem erhärtetem Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff zurückbleibende unlösliche Modification des Schwefels schmilzt erst beträchtlich über 120°; Brodie konnte indessen den Schmelzpunkt derselben nicht mit Genauigkeit bestimmen.

Als Glasröhren mit Stückchen dieses unlöslichen, des rhombischen und des monoklinometrischen Schwefels einige Zeit auf 100° erhalten wurden, zeigte der unlösliche Schwefel deutliche Schmelzung, der rhombische war undurchsichtig geworden und an den Kanten abgerundet, der monoklinometrische unverändert geblieben. Brodie ist der Ansicht, dafs der unlösliche Schwefel durch die bei dem Uebergang in eine andere Modification (er war dann durchsichtig geblieben, aber in Schwefelkohlenstoff löslich geworden) entwickelte Wärme geschmolzen wurde.

Das Undurchsichtigwerden der durch Erstarrenlassen des geschmolzenen Schwefels erhaltenen monoklinometrischen Krystalle von Schwefel, welches man als auf einem Uebergang in die rhombische Modification beruhend betrachtet, wird nach Brodie's Ansicht durch das Erhärten des in den Krystallen mechanisch zwischengelagerten zähen Schwefels verursacht; er fand bei dem Behandeln solcher undurchsichtig gewordenen Krystalle mit Schwefelkohlenstoff immer etwas von der unlöslichen Modification in denselben. Geschmolzener und stark erhitzter Schwefel wird bei plötzlichem Abkühlen in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether fest, hart und vollkommen durchsichtig, bei nachherigem Erwärmen auf mittlere Temperatur weich und elastisch; Brodie ist der Ansicht, dieses sey für den festen Zustand die dem zähflüssigen Schwefel entsprechende Form.

Ueber rothen und schwarzen Schwefel.

Magnus*) hat Untersuchungen über den Einfluſs des Erhitzens und Abkühlens auf den Schwefel angestellt, welche ihn einige neue Modificationen dieser Substanz erkennen lieſsen. In rhombischer und in monoklinometrischer Krystallform und im amorphen Zustand war der Schwefel schon länger bekannt; durch Deville und durch Schrötter wurde gefunden, daſs der rasch abgekühlte Schwefel beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff groſsentheils unlöslich ist.

Magnus fand es bestätigt, daſs der auf etwa 360° erhitzte und rasch abgekühlte Schwefel nicht mehr vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist; selbst nach monatelangem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur erlangt er die vollständige Löslichkeit nicht wieder. Schmilzt man ihn aber und läſst ihn dann langsam erkalten, oder erhitzt man ihn einige Zeit auf 130° oder längere Zeit auf 100°, so erhält er die vollständige Löslichkeit wieder. Der Schwefel läſst sich indeſs nicht durch rasches Abkühlen vollständig in die unlösliche Modification umwandeln; selbst in dünnen Fäden in Wasser gegossener Schwefel enthält nur etwa 40 pC. unlöslichen. Auch die Schwefelblumen enthalten unlöslichen Schwefel, etwa 1 Drittheil ihres Gewichts. — Wird Schwefel wiederholt bis gegen 300° erhitzt und plötzlich abgekühlt, so färbt er sich stets dunkler, bis dunkel-rothbraun, und krystallisirt wie der gewöhnliche geschmolzene Schwefel in Prismen. Magnus bezeichnet ihn in diesem Zustand als *umgeschmolzenen Schwefel*. Erhitzen auf niedrigere Temperaturgrade, z. B. 160 bis 170°, und rasches Abkühlen bringt dieses Dunklerwerden der Farbe nicht hervor. Der umgeschmolzene Schwefel wird — um so langsamer, je öfter er

*) Pogg. Ann. XCII, 308.

umgeschmolzen und plötzlich abgekühlt worden ist — beim Aufbewahren blafsröthlich. Solcher umgeschmolzener Schwefel giebt — noch rothbraun oder bereits blafsroth geworden — mit Schwefelkohlenstoff eine rothe Lösung, welche bei dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zuerst gelbe rhombische Krystalle, dann immer mehr rothgefärbte ausscheidet, und zuletzt eine dicke zähe syrupartige, intensiv rothe Masse hinterläfst, welche keine Krystalle mehr giebt.

Bei wiederholtem Behandeln des umgeschmolzenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff werden die Auszüge immer heller und zuletzt bleibt ein unlöslicher, selten mehr als 1 Drittheil des angewendeten umgeschmolzenen Schwefels betragender Antheil zurück, welcher getrocknet ein gelbes Pulver darstellt. Dasselbe ist ein Gemenge von gelbem unlöslichem und von *schwarzem Schwefel*; beim Erhitzen auf 100° wird es weich und schmierig, indem sich ein Theil des gelben Schwefels in die lösliche Modification umwandelt, welcher dann mittelst Schwefelkohlenstoffs ausgezogen werden kann; durch wiederholtes Erhitzen des Rückstands auf 100° (bei allzulangem Erhitzen auf diese Temperatur geht auch ein Theil des schwarzen Schwefels in löslichen gelben über) und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff erhält man zuletzt ein bei Wiederholung dieser Operationen sich nicht mehr dunkeler färbendes Pulver, welches nach dem Schmelzen bei 300° und rasches Abkühlen (durch Ausgiefsen in Wasser oder auf eine angefeuchtete Porcellanplatte in dünnen Schichten) eine schwarze, weiche und klebrige Masse giebt. Diese wird nach einigen Stunden bis Tagen fest und zeigt dann glasigen Bruch; die weniger schnell erkalteten Stellen derselben, welche zuerst dunkelbraun sind, werden bei dem Aufbewahren etwas heller. Der reine schwarze Schwefel ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Terpentinöl, etwas mehr in Chloroform. Nach

längerem Erhitzen auf 100° löst er sich in Schwefelkohlenstoff; die Lösung enthält viel gelben neben wenig rothem Schwefel. Der schwarze Schwefel schmilzt bei nahezu derselben Temperatur, wie der gewöhnliche Schwefel. Bei 180 bis 200° wird er dickflüssig; er kann gekocht werden, ohne seine Farbe zu verändern; bei der Destillation giebt er gewöhnlichen gelben Schwefel.

Zur Darstellung des schwarzen Schwefels ist wiederholte Erhitzung auf 300° und rasches Abkühlen nothwendig; Verlängerung des Erhitzens ersetzt die Wiederholung des raschen Abkühlens nicht.

Wird der schwarze Schwefel nur einige Zeit bei 140 bis 160° erhalten, so bleibt er nach dem plötzlichen Abkühlen nicht weich, sondern erhärtet schnell zu einer krystallinischen dunkelbraunen Masse, die in Schwefelkohlenstoff sehr leicht mit intensiv rother Farbe löslich ist. Diese braune Masse nennt Magnus *getemperten Schwefel.*

Bei dem langsamen Verdunsten der rothen Lösung des getemperten Schwefels scheiden sich zuerst gelbe, dann rothe rhombische Krystalle aus; nimmt man diese in dem Mafse, als sie entstehen, hinweg, so bleibt zuletzt eine zähe Flüssigkeit, die zu festem *rothem Schwefel* erhärtet. Um diesen von schöner Farbe zu erhalten, mufs man ihn vor dem vollständigen Erhärten in mäfsig grofse Stücke zerbröckeln, weil er sonst nur langsam fest wird und seine Farbe dann mehr ins Orangerothe zieht. In der angegebenen Weise dargestellt, ist der rothe Schwefel eine cochenille- oder ziegelrothe Zusammenhäufung von einzelnen amorphen Körnern. Einmal fest geworden, löst sich der rothe Schwefel nicht mehr in Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol, Aether, Benzol und Terpentinöl, etwas mehr in Chloroform; er scheint nur dann in Schwefelkohlenstoff löslich zu seyn, wenn er mit gelbem löslichem Schwefel eine innige Mischung bildet, in welcher

er sich in einem äufserst fein vertheilten Zustand befindet. Der unlösliche rothe Schwefel bleibt beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; während längerer Zeit auf 100° erhitzt, verwandelt er sich in gelben löslichen Schwefel. Wird reiner rother Schwefel bei 110 bis 130° geschmolzen und, sobald er flüssig geworden, schnell abgekühlt, so erhält man eine rothe geschmolzene, auf der Oberfläche krystallinisches Gefüge zeigende Masse, welche sich beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff nur zum kleineren Theil mit röthlicher Farbe löst. Schmilzt man den rothen Schwefel bei 130 bis 150°, so wird er auflöslich mit rother Farbe; schmilzt man ihn bei 300° und kühlt ihn rasch ab, so erhält man schwarzen Schwefel; sublimirt man den rothen Schwefel, so giebt er gelben, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der schwarze Schwefel wird aus dem rothen nur dadurch erzeugt, dafs dieser letztere bis 300° erhitzt und dann plötzlich abgekühlt wird.

Den braunen Schwefel von Radoboy in Ungarn, dessen Farbe dem des oft geschmolzenen und rasch abgekühlten Schwefels ähnlich ist, fand Magnus *) doch von diesem verschieden, sofern ersterer mit Schwefelkohlenstoff eine hellgelbe Lösung gab und kaum 0,2 pC. Unlösliches hinterliefs, das aus einem Silicat von Kalk, Thonerde und Eisen bestand, innig gemengt mit einer bituminösen Substanz. Auch der grünliche Schwefel von Schmölnitz in Ungarn verdankt seine eigenthümliche Farbe einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Beimengung, deren geringe Menge indefs keine nähere Untersuchung gestattete.

*) Pogg. Ann. XCII, 657.

Ueber die Zersetzung der Schwefelsäure durch Phosphorsuperchlorid.

Williamson *) hat hierüber Versuche angestellt, welche ihn in seiner Ansicht bestärken, die zweibasischen Säuren leiten sich in der Weise von zwei Atomen Wasser ab (ein Atom Wasser = H_2O_2; wir übersetzen hier Williamson's Formeln in die noch gebräuchlichere Schreibweise), dafs 1 Atom Wasserstoff aus jedem der beiden Atome Wasser austrete und beide Atome Wasserstoff zusammen durch Eine untheilbare Atomgruppe ersetzt werden; die Schwefelsäure z. B. ist nach dieser Betrachtungsweise $S_2O_4\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$. Wie er gefunden, besteht die erste Einwirkung des Phosphorsuperchlorids PCl_5 auf Schwefelsäure darin, dafs HO_2 aus der letzteren ausgeschieden wird und an deren Stelle 1 Atom Chlor eintritt, so dafs eine Verbindung $S_2O_4\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}O_2$ entsteht. Diese Verbindung siedet bei 145° und destillirt unzersetzt; zu einer grofsen Menge kalten Wassers gesetzt sinkt sie theilweise zu Boden und löst sich allmälig zu Salzsäure und Schwefelsäure, während bei Zusatz von wenig Wasser zu der Verbindung dieselbe Zersetzung mit explosionsartiger Heftigkeit eintritt. Die Verbindung löst Chlornatrium bei gelinder Erwärmung unter Entwickelung von Chlorwasserstoff auf, unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $S_2O_4\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}O_2$. Auf Stücke geschmolzenen Salpeters bei gewöhnlicher Temperatur gegossen, entwickelt sie unter Aufbrausen einen

*) Proceedings of the London Royal Society VII, 11.

farblosen Dampf, welcher wie Königswasser riecht und in Wasser geleitet Salpetersäure und Salzsäure giebt; Williamson hält denselben für NO_4Cl. Williamson betrachtet es als wahrscheinlich, dafs die eben besprochene Verbindung mit der von H. Rose als SCl_3, 5 SO_3 beschriebenen identisch sey; sie bildet sich nach ihm auch bei Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf wasserfreie Schwefelsäure, und nach Versuchen von Railton in geringer Menge bei Einwirkung von stark erhitztem Platinschwarz auf ein unvollständig getrocknetes Gemenge von Chlor und schwefliger Säure. — Bei fortgesetzter Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäure bildet sich die Verbindung $S_2O_4Cl_2$ (Chlorschwefelsäure). Das Phosphorsuperchlorid wird dabei zu Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3 und theilweise auch zu einer über 145° siedenden Verbindung, die nach Williamson wahrscheinlich PO_4Cl ist; auch Phosphorsäurehydrat bildet sich stets, aufser wenn eine sehr grofse Menge des Phosphorsuperchlorids zugesetzt wurde.

Ueber die Verbindungen von Kohlensäure und Ammoniak.

H. Sainte-Claire Deville*) hat die Verbindungen von Kohlensäure und Ammoniumoxyd untersucht und ist zu dem Resultate gekommen, es sey die von H. Rose**) für diese Verbindungen angenommene Anzahl bedeutend zu beschränken. Von den von H. Rose angewendeten Verfahrungsweisen zur Darstellung dieser Verbindungen, Auskrystallisiren aus Lösungsmitteln und Sublimiren, findet Deville nur die erstere geeignet, reine homogene Verbindungen zu

*) Ann. chim. phys. [3] XL, 87.

**) Diese Annalen XXX, 45.

geben; die Sublimation liefere hingegen veränderliche Gemenge von anderthalbfach-kohlensaurem und zweifach-kohlensaurem Ammoniumoxyd.

Deville ist der Ansicht, es gebe nur ein anderthalbfach-kohlensaures und ein zweifach-kohlensaures Ammoniumoxyd. Das einfach-saure Salz scheint ihm bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu existiren; eine Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Salz in einem grofsen Ueberschufs von freiem Ammoniak schied auf Zusatz von Weingeist nur anderthalbfach-kohlensaures Salz aus.

Anderthalbfach-kohlensaures Ammoniumoxyd. $2NH_4O, 3CO_2 + 3\,HO$. — Zu seiner Darstellung löst man käufliches kohlensaures Ammoniak bei ungefähr 30° in concentrirter Ammoniakflüssigkeit, und läfst die Lösung krystallisiren oder versetzt sie mit Weingeist. Es bilden sich bald grofse, vollkommen durchsichtige Krystalle, welche dem rhombischen System angehören und ein rectanguläres Prisma, an den Enden mit Pyramidenflächen zugespitzt, zeigen (die Pyramidenflächen sind in den Endkanten unter 138° 40′ und 115° 45′ zu einander geneigt). Die Krystalle verlieren an der Luft bald Wasser und Ammoniak und werden zu zweifach-kohlensaurem Salz. Deville erhielt bei der Analyse dieser Verbindung die wenig übereinstimmenden Resultate, welche hier in der Ordnung mitgetheilt sind, wie das analysirte Salz länger getrocknet war (bei dem Trocknen bildet sich etwas zweifach-kohlensaures Salz); er nimmt die oben gegebene, von H. Rose aufgestellte Formel an.

	Gefunden				Berechnet	
Wasser	37,5	29,5	29,2	28,6	5 HO	31,0
Ammoniak	21,1	23,7	24,2	23,6	2 NH_3	23,5
Kohlensäure	41,4	46,8	46,6	47,8	3 CO_2	45,5
	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0.

Zweifach-kohlensaures Ammoniak. — H. Rose nahm drei Verbindungen dieser Art mit verschiedenem Wassergehalt an:

NH_4O, $2\,CO_2$ + HO, welches mit dem zweifach-kohlensauren Kali isomorph sey; NH_4O, $2\,CO_2$ + $\frac{1}{2}$ HO, welches leicht krystallisirt; und NH_4O, $2\,CO_2$ + 2 HO, durch Sublimiren von käuflichem kohlensaurem Ammoniak erhalten. Nach Deville ist das letztere Salz wohl nur ein Gemenge; auch die beiden andern bilden nach ihm nur Eine chemische Species, und er nimmt nur Ein zweifach-kohlensaures Ammoniumoxyd von der Zusammensetzung NH_4O, $2\,CO_2$ + HO an, welches aber nicht monoklinometrisch, wie das zweifach-kohlensaure Kali, krystallisirt, sondern die Krystallform hat, für welche bisher die zweite der obigen Formeln angenommen wurde. Zur Darstellung dieser Verbindung sättigt Deville eine concentrirte Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniumoxyd mit Kohlensäure, wo sich schöne, an der Luft sich nicht verändernde Krystalle absetzen, für deren rhombische Form er mit den früheren Beobachtungen Miller's und G. Rose's nahe übereinstimmende Winkelverhältnisse fand. Auf die so dargestellte Verbindung beziehen sich die Analysen I; auf die Verbindung, die durch starke Abkühlung einer Lösung von käuflichem kohlensaurem Ammoniak dargestellt war, die Analyse II; auf die Verbindung, welche aus der Lösung durch Zusatz von Weingeist ausgeschieden war, die Analyse III; auf Salz, welches aus der Lösung von käuflichem kohlensaurem Ammoniak in zuvor erwärmten Flüssigkeiten angeschossen war, die Analyse IV. Auch die auf die letzteren drei Arten dargestellten Krystalle zeigten dieselbe Form, doch manchmal verzerrt, wie die nach der zuerst angegebenen Weise bereiteten.

	Gefunden					Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.			
Wasser	23,2	23,5	22,4	23,8		2 HO	22,8
Ammoniak	21,2	21,4	21,7	21,2	44,1	NH_3	21,5
Kohlensäure	55,5	55,1	55,9	55,0	55,9	$2\,CO_2$	55,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0.

Deville bestätigte für das aus einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung von einfach-kohlensaurem Kali auskrystallisirende zweifach-kohlensaure Kali die monoklinometrische Krystallform und die Zusammensetzung $KO, 2\,CO_2 + HO$. Das zweifach-kohlensaure Kali und das entsprechende Ammoniumoxydsalz haben also ähnliche atomistische Zusammensetzung, aber verschiedene Krystallform; Deville vermuthet, beide Salze könnten später als dimorph erkannt werden.

Ueber die Fluorverbindungen.

Fremy*) hat auszugsweise die Resultate mitgetheilt, welche er bei Versuchen über die Fluorverbindungen und die Isolirung des Fluors erhalten hat.

Reine wasserfreie Fluorwasserstoffsäure stellte er dar, indem er Fluorwasserstoff-Fluorkalium in einer Platinretorte der Destillation unterwarf. Die so erhaltene Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, läfst sich jedoch in einer aus Eis und Kochsalz bereiteten Kältemischung condensiren und bildet dann eine leicht bewegliche, sich leicht verflüchtigende, auf Wasser heftig einwirkende, an der Luft weifse Dämpfe erzeugende Flüssigkeit; sie greift Glas rasch an. Sie läfst sich auch darstellen, indem man in einer Platinröhre Fuorblei, welches man auf einer Unterlage von Kohle in die Röhre bringt, mittelst trockenen Wasserstoffs zersetzt.

Zur Darstellung von Fluorverbindungen wendete Fremy stets Flufssäure an, die aus krystallisirtem und reinem Fluorwasserstoff-Fluorkalium bereitet war. Er untersuchte die Fluorverbindungen des Zinks, des Eisens und des Bleis, welche er krystallisirt erhielt; das Zinnfluorür erhielt er in

*) Compt. rend. XXXVIII, 393.

deutlichen grofsen Prismen, und auch das Quecksilberfluorid in bestimmbaren Krystallen. Das Fluorsilber, welches man für unkrystallisirbar gehalten hatte, scheidet sich aus einer concentrirten Lösung in sehr wohl ausgebildeten Krystallen ab. — Die von Fremy untersuchten Fluorverbindungen wurden sämmtlich durch Einwirkung der Säure auf Metalloxyde dargestellt.

Die Fluorwasserstoffsäure läfst sich nicht mit Goldoxyd oder mit Platinoxyd verbinden. Bei der Prüfung, ob die Fluorwasserstoffsäure wirklich die durch diesen Namen ausgedrückte Constitution besitze oder ob sie etwa sauerstoffhaltig sey, fand Fremy Nichts, was auf letzteres hindeutet, und er betrachtet die allgemein angenommene Ansicht über die Zusammensetzung der Flufssäure als durch seine Versuche mit Bestimmtheit bewiesen.

Er theilt die Verbindungen des Fluors mit Metallen in drei Klassen, und giebt für diese folgende allgemeine Charactere an.

Die sauren Fluormetalle oder Fluorwasserstoff-Fluormetalle bilden sich leicht; sie werden durch die Einwirkung der Wärme zersetzt und geben, wenn sie wasserfrei sind, neutrale Fluormetalle und reinen Fluorwasserstoff. Ein Gemenge von ätherschwefelsaurem Kali und Fluorwasserstoff-Fluorkalium giebt bei Destillation in einem Platinapparat Fluoräthyl als einen gasförmigen, dem Fluormethyl in seinen Eigenschaften nahe stehenden Körper.

Die wasserhaltigen neutralen Fluormetalle zersetzen sich, wenn man das Wasser aus ihnen auszutreiben versucht, leicht zu Fluorwasserstoff und zu Metalloxyden. So entwickelt das krystallisirte Fluorsilber schon beim Trocknen im leeren Raum Fluorwasserstoff unter Bildung von Silberoxyd; beim Erhitzen entwickelt es Fluorwasserstoff und Sauerstoff, unter Hinterlassung von reinem Silber. Das wasserhaltige Fluor-

quecksilber zersetzt sich beim Erhitzen in ganz entsprechender Weise.

Die wasserfreien neutralen Fluormetalle bleiben bei Einwirkung der Hitze unverändert; sie werden aber, je nach der Natur des darin enthaltenen Metalls, durch die Einwirkung von Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefelkohlenstoff oder Wasserdampf zersetzt.

Die Analysen, welche Fremy zur Ermittelung des Atomgewichts des Fluors anstellte, bestätigten im Wesentlichen die von Berzelius dafür gefundene Zahl.

Die Versuche zur Isolirung des Fluors führten nicht zu genügenden Resultaten. Bei der Electrolyse der geschmolzenen wasserfreien Fluorverbindungen von Kalium, Blei und Calcium entwickelt sich am positiven Pol ein Gas, welches das Platin rasch angreift, welches aber zu sammeln und weiter zu untersuchen nicht gelang. Bei Einwirkung von wasserfreiem Chlor auf Fluorcalcium, welches sich in einer stark glühenden Platinröhre befindet (die bei der Glühhitze durch Chlor nicht angegriffen wird), wird dieses langsam zersetzt und ein Gas entwickelt sich, welches das Glas angreift und Fluor zu seyn scheint. Sauerstoff zersetzt bei starker Glühhitze das Fluorcalcium noch rascher als das Chlor, und es entwickelt sich gleichfalls ein das Glas angreifendes Gas.

Ueber die Darstellung von metallischem Chrom auf galvanischem Wege

hat Bunsen *) folgende Mittheilungen gemacht. — Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen übt die *Dichtigkeit* des Stroms aus, d. h. die Stromstärke, dividirt

*) Pogg. Ann. XCI, 619.

durch die Polfläche, an welcher die Electrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stroms, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reducirenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengtheile des vom Strome durchflossenen Electrolyten. Vermehrt man z. B. allmälig bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchlorürgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduction des Metalls begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird.

Bunsen entwickelt Formeln zur Bestimmung der Stromdichtigkeit. — Um zur Ueberwindung kräftiger Verwandtschaften die gröfste Stromdichtigkeit zu erhalten, wendet er eine Zersetzungszelle an, deren einer Pol durch die innere Hohlfläche eines mit Salzsäure gefüllten Kohlentiegels gebildet wird, welcher in einem Porcellantiegel steht und mittelst eines Wasserbades heifs erhalten wird. Eine in diesem Kohlentiegel stehende, zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit bestimmte kleine Thonzelle enthält als zweiten Pol einen schmalen Platinstreifen, an dessen Oberfläche der radial von den Tiegelwänden ausgehende Strom zu einer grofsen Dichtigkeit zusammengedrängt wird. Mittelst dieser Vorrichtung lassen sich Chrom, Mangan und viele andere Metalle mit der gröfsten Leichtigkeit aus ihren wässerigen Chlorürlösungen reduciren. Bei einem Reductionsversuch mit chromchloridhaltiger Chromchlorürlösung kann man leicht metallisches Chrom in mehr als 50 Quadratmillimeter grofsen, zusammenhängenden, aber völlig spröden Blechen darstellen, die auf der dem Platinpol anliegenden Fläche vollkommen

blank und metallglänzend sind. Das Chrom, welches nur auf diesem Wege chemisch rein erhalten werden kann, gleicht im äufseren Aussehen vollkommen dem Eisen, ist aber in feuchter Luft beständiger als dieses, und wird beim Erhitzen an der Luft zu Chromoxyd verbrannt. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwickelung schwierig zu Oxydulsalz auf. Von Salpetersäure, selbst kochender, wird es kaum angegriffen. Das spec. Gewicht, welches ungefähr um $\frac{1}{7}$ höher ist als das in den Lehrbüchern angegebene, entspricht fast genau dem aus dem Atomvolum der Magnesiumgruppe abgeleiteten Werthe.

Vermindert man bei der Electrolyse von Chromchlorürlösung allmälig die Stromdichtigkeit, so wird bald ein Punkt erreicht, wo die Metallreduction verschwindet und durch eine reichliche Bildung von wasserfreiem Chromoxydoxydul ersetzt wird. Dasselbe kann nur auf diese Weise, und zwar in grofser Menge, dargestellt und durch anhaltendes Auskochen mit Königswasser rein erhalten werden. Es bildet ein dunkelschwarzes nicht krystallinisches Pulver, das in keiner Säure löslich ist, und wie Feuerschwamm aber unter lebhafterem Verpuffen an der Luft zu grünem Chromoxyd verbrennt. Die Zusammensetzung desselben schwankt zwischen 2 CrO, Cr_2O_3 und 3 CrO, Cr_2O_3. — Bunsen bemerkt noch, dafs es von Interesse seyn werde, das aus der grünen und das aus der blauen Salzmodification des Chroms reducirte Metall seinem Verhalten nach zu prüfen, um zu sehen, ob sich die allotropischen Zustände auch bei dem abgeschiedenen Metall wiederfinden.

Manganchlorür verhält sich dem Chromchlorür durchaus ähnlich. Das metallische Mangan läfst sich in mehr als 100 Quadratmillimetern grofsen spröden, auf einer Seite metallglänzenden Blechen erhalten, die sich fast so leicht wie Kalium an feuchter Luft oxydiren. Bei Verminderung der

Stromdichtigkeit entsteht auch hier schwarzes Manganoxydul-oxyd, welches sich in Salzsäure leicht zu einer dunkel-braunschwarzen Masse löst, die mit Kali einen schwarzbraunen Niederschlag giebt und beim Kochen in Manganchlorür übergeht.

Durch Anwendung eines amalgamirten Platindrahts statt eines Bleches läfst sich die Stromdichtigkeit bedeutend steigern, und es läfst sich dann sogar Barium, Calcium u. a. aus den mit Salzsäure angesäuerten siedendheifsen concentrirten Lösungen der Chlorüre dieser Metalle reduciren. In der Chlorcalciumlösung überzieht sich der Draht mit einer grauen Schichte von Calcium, die sich leicht ablösen läfst und nur wenig Quecksilber enthält; das so erhaltene Calciumamalgam verwandelt sich in Berührung mit Wasser oder feuchter Luft unter Wasserstoffentwickelung in Kalk, und beim Erhitzen verbrennt es mit lebhaftem Glanz. Die Reduction gelingt indefs stets nur schwierig, da der Pol sich bald mit einer Kruste von Kalk überzieht, die den Strom unterbricht. Defshalb mufs man, um eine einigermafsen erhebliche Menge Calcium zu erhalten, öfters die rasch getrocknete Kalkkruste vom Pol abstreifen und diesen von Neuem amalgamiren. — Weit weniger Schwierigkeit bietet die Reduction des Bariums, welches man leicht in Mengen von 1 Grm. als Amalgam aus einem mit schwach salzsaurem Wasser angerührten Chlorbariumbrei bei 100° erhält. Das so gewonnene Bariumamalgam ist fest, silberweifs und sehr krystallinisch; es erhitzt sich an feuchter Luft bedeutend unter Abscheidung von Barythydrat. Wird es in einem ausgeglühten Kohlenschiffchen in einem Wasserstoffstrome erhitzt, so bleibt das Barium als eine poröse aufgeblähte dunkel angelaufene Masse zurück, in deren Blasenräumen oft eine silberweifse metallglänzende Oberfläche sichtbar ist.

Bei dem Versuch, Barium, Strontium oder Calcium nach der von Bunsen zur Darstellung des Magnesiums angewendeten Methode *) abzuscheiden, wird der Strom bald unterbrochen, wie Bunsen glaubt durch Umhüllung mit einer Oxydschichte, welche durch die Gegenwart eines beim Glühen hartnäckig zurückbleibenden Wassergehalts sich bildet, und mit einer Schichte von Silicium, das von gelöster Kieselerde des Tiegels herstammt.

Ueber das Aluminium.

Wöhler, welcher das Aluminium zuerst **) durch die Einwirkung von Kalium auf Chloraluminium als ein graues Pulver dargestellt hatte, erhielt es bekanntlich später ***) auf dieselbe Art auch in zusammengeschmolzenen Kügelchen als ein zinnweifses, vollkommen geschmeidiges und hämmerbares Metall von 2,5 und nach dem Hämmern von 2,67 spec. Gewicht, welches schon in der Löthrohrflamme schmolz, an der Luft blank blieb, bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser nicht zersetzte, aber bei 100° im Wasser langsam Wasserstoffgas entwickelte.

Ein anderes Verfahren zur Reduction der Erdmetalle, durch die Electrolyse ihrer schmelzbaren Chlorverbindungen, ist durch Bunsen's Versuche über die Reduction des Magnesiums †) angebahnt worden. Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die Chlorverbindungen anderer Metalle gelangte Bunsen, aufser den S. 248 ff. angeführten Resultaten, auch zur Reduction grofser Mengen Aluminium auf electrolytischem Wege.

*) Diese Annalen LXXXII, 137.
**) Pogg. Ann. XI, 146.
***) Diese Annalen LIII, 422.
†) Diese Annalen LXXXII, 137.

Mit der Reduction des Aluminiums hat sich auch H. Sainte-Claire Deville beschäftigt. Die von ihm darüber gemachten Mittheilungen erregten im Anfange besonderes Aufsehen, sofern die Reduction des Aluminiums als eine leicht auszuführende, technische Ausbeutung zulassende Operation in Aussicht gestellt wurde. Sie machten Berichtigungen nöthig, sofern Deville zuerst seine Resultate über die Reduction des Aluminiums durch ein Alkalimetall nur mit den Resultaten von Wöhler's frühester Mittheilung über das Aluminium verglich und erstere in einer Weise als neu und das bisher bekannte berichtigend hinstellte, welche nach dem von Wöhler in seiner zweiten Mittheilung bereits Veröffentlichten auffallend erscheinen mufste; fernere Berichtigungen wurden nöthig, sofern Deville zuerst hinsichtlich der Reduction des Aluminiums auf electrolytischem Wege nur eine neuere Mittheilung Bunsen's über denselben Gegenstand und die Unabhängigkeit seiner Untersuchung von der letzteren besprach, ohne zu erwähnen, dafs das wesentliche Verfahren solcher electrolytischen Reductionen schon vor mehreren Jahren durch Bunsen festgestellt worden war. Wir gehen hier auf die Prioritätsberichtigungen bezüglich der ersten Mittheilungen Deville's — welche mehr wie jede andere Darstellung des Gegenstands die Aufmerksamkeit auf das früher schon von Anderen Gefundene zu ziehen geeignet waren — nicht näher ein, und theilen nur die Resultate mit, zu welchen diese neueren Forschungen bezüglich des Aluminiums geführt haben.

Bunsen *) gewinnt das Aluminium aus einem der bekannten Doppelchlorüre des Aluminiums, welche die zur Electrolyse nöthige Schmelzbarkeit zeigen.

---

*) Pogg. Ann. XCII, 648.

Das zu den Versuchen erforderliche Chloraluminium läfst sich nach folgendem Verfahren leicht in grofser Menge erhalten. Die durch Glühen des Ammoniak-Alauns oder der käuflichen schwefelsauren Thonerde oder die nach Liebig's Verfahren aus Alaun und Chlorbarium bereitete, mit der entsprechenden Menge Kohle gemischte Thonerde wird in einen etwa 1½ Liter fassenden weithalsigen Kolben gefüllt, welcher mit einem *dicken* Beschlage von Lehm und Hammerschlag versehen und so in einen geräumigen Ofen gelegt wird, dafs der Hals aus der mit Lehm vermauerten Ofenthüre 3 bis 5 Zoll in horizontaler Lage hervorragt. Ueber diesen Hals wird der Hals eines zweiten ähnlichen Glaskolbens gesteckt, welcher letztere im Mittelpunkt seiner Bodenwölbung durchbohrt ist, so dafs hier und durch die Hälse der beiden Kolben hindurch ein weites Rohr von schwer schmelzbarem Glase bis in die Thonerdemischung eingeführt werden kann. Man erhitzt zuerst den Kolben im Ofen bis zur schwachen Rothgluth, und leitet dann einen mit Wasser gewaschenen wohlgetrockneten Chlorstrom in die Mischung. Die Bildung und Sublimation des Chloraluminiums geht leicht und vollständig von statten, so dafs man in wenigen Stunden leicht ein halbes Pfund Chloraluminium in der Vorlage sammeln kann.

Wird die so erhaltene Chlorverbindung mit geschmolzenem und gepulvertem Chlornatrium zu gleichen Atomen in einer Digerirflasche erwärmt, so erhält man das weit unter 200° schmelzbare Chloraluminiumnatrium, aus welchem das Aluminium mittelst des von Bunsen für die Reduction des Magnesiums angewendeten Verfahrens reducirt werden kann. Da sich das Metall bei niederer Temperatur pulverförmig ausscheidet, so trägt man während der Electrolyse allmälig so viel geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium in die Mischung ein, dafs man die Temperatur endlich beinahe bis zum Schmelzpunkt des Silbers steigern kann. Nach beendigtem

Versuch findet man in der erkalteten Chlorverbindung das Metall in grofsen regulinischen Kugeln, welche man durch Eintragen in weifsglühend geschmolzenes Chlornatrium, in dem sie untersinken, zu einem Regulus zusammenschmelzen kann, der sich leicht zu quadratzollgrofsen Blechen aushämmern läfst. Nur das regulinische Aluminium besitzt die von Deville angegebene Eigenschaft, das Wasser selbst bei der Siedehitze nicht zu zersetzen; das pulverförmige hingegen zersetzt das Wasser ganz wie es von Wöhler bei dem durch Kalium reducirten Product beobachtet worden.

Deville *) bereitet das Chloraluminium in folgender Weise. Geglühte Thonerde und Kohle werden gemengt und mit Oel zu einem Taige angerührt, welcher in einem irdenen Tiegel erhitzt wird. Die zerkleinerte Masse wird in eine tubulirte Steingutretorte eingefüllt, darin zum dunkelen Rothglühen erhitzt, und dann ein rascher Strom von Chlorgas zugeleitet, welcher zuerst das noch in dem Apparat enthaltene Wasser austreibt und bald Chloraluminium bildet **). Dieses wird dann in einer auf den (aus dem Ofen nur wenig vorstehenden) Hals der Retorte aufgesetzten glockenförmigen Vorlage aufgefangen, deren weitere Oeffnung mittelst eines aufgekitteten Trichters verschlossen wird. Auf diese Art erhielt Deville in Einem Tage nahezu 5 Kilogramm Chloraluminium. Bei dieser Darstellung desselben mufs man das entweichende Kohlenoxydgas, wegen der giftigen Wirkung desselben, anzünden.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XLIII, 5; frühere Mittheilungen desselben Compt. rend. XXXVIII, 279; XXXIX, 321.

**) Auch Chlorwasserstoff bildet nach Deville's Erfahrung beim Ueberleiten über ein Gemenge von Kohle und Thonerde oder Kieselerde Chloraluminium oder Chlorsilicium, doch erst bei stärkerer Hitze.

Deville versuchte, Chloraluminium durch Erhitzen von entwässertem Alaun und Chlornatrium darzustellen; doch blieb nur Thonerde und schwefelsaures Kali im Rückstand und ein Gas von der Zusammensetzung der Chlorschwefelsäure, oder diese selbst entwickelte sich ($3\,SO_3 + Al_2Cl_3 = 3\,SO_2Cl + Al_2O_3$). Auch bei dem Erhitzen von geschmolzenem und gepulvertem zweifach-schwefelsaurem Kali mit Chloraluminiumnatrium entwickelt sich ein farbloses Gas (bei raschem Erhitzen auch freies Chlorgas), welches von Wasser absorbirt wird und diesem einen Gehalt an Schwefelsäure und Salzsäure mittheilt.

Zur Darstellung des Aluminiums bringt man 200 bis 300 Grm. Chloraluminium in ein Glasrohr von etwa 4 Centimetern Durchmesser zwischen zwei Asbestpfropfen, läfst durch eine der Mündungen des Rohrs reines und trockenes Wasserstoffgas einströmen, und erhitzt das Chloraluminium in der Wasserstoffatmosphäre mittelst einiger Kohlen, um den Chlorwasserstoff, den Chlorschwefel und das Chlorsilicium auszutreiben, welche sich in dem Chloraluminium stets vorfinden. Man bringt alsdann in das Glasrohr möglichst grofse Porcellanschiffchen, deren jedes einige Grammen vorher zwischen trockenem Fliefspapier zerdrückten Natriums enthält. Ist das Glasrohr ganz mit Wasserstoffgas angefüllt, so schmilzt man das Natrium und erhitzt das Chloraluminium bis zum Verdampfen, welches dann durch das Natrium unter Erglühen zersetzt wird; die Intensität der Einwirkung läfst sich gut reguliren. Ist alles Natrium verschwunden und das gebildete Chlornatrium mit Chloraluminium gesättigt, so zieht man die Porcellanschiffchen aus dem Glasrohr heraus und bringt sie in ein weites Porcellanrohr, an das man eine Vorlage anlegt und durch welches man einen Strom von reinem und trocknem Wasserstoffgas streichen läfst. Man erhitzt bis zur starken Rothgluth; das Chloraluminiumnatrium destillirt und

man findet dann in jedem Porcellanschiffchen das Aluminium in eine oder zwei Metallmassen vereinigt. Man wascht diese mit Wasser, welches etwas Salz und braunes Silicium beseitigt, von der Einwirkung des Natriums und des Aluminiums auf das Porcellan herrührend. Zum Zusammenschmelzen der Aluminiumkörner schmilzt man in einem Porcellanschälchen etwas Chloraluminiumnatrium, und wenn alle Entwickelung von Salzsäure (durch zurückgehaltene Feuchtigkeit veranlafst) aufgehört hat, bringt man das Aluminium hinein und erhitzt bis nahe zum Schmelzpunkt des Silbers, wo das Aluminium zu Einer Masse zusammenschmilzt. Man giefst das überschüssige Chloraluminiumnatrium ab, und erhitzt dann das reducirte Metall in einem bedeckten Porcellantiegel bis zum völligen Verschwinden der Dämpfe von Chloraluminiumnatrium.

Aus sehr unreinem Chloraluminium läfst sich nach Deville in der Art das Aluminium leicht reduciren, dafs man ein an den Hals einer Quecksilberflasche, welche mit der zur Natriumbereitung geeigneten Mischung von kohlensaurem Natron und Kohle *) beschickt in einem Ofen erhitzt wird, angeschraubtes eisernes Rohr unten in einen grofsen irdenen Tiegel ausmünden läfst, in welchen man während des Ueberdestillirens von Natriumdämpfen Chloraluminium wirft. Die Versuche zur Ausbildung dieses Verfahrens betrachtet Deville noch nicht als abgeschlossen.

Es gelang Deville nicht, Aluminium aus wässerigen Lösungen, welche dieses Metall enthalten, durch den galvanischen Strom zu reduciren. Aber auch ihm gelang es, wie Bunsen, aus dem gegen 185° schmelzenden Chloraluminium-

*) Deville empfiehlt, auch Kreide zuzusetzen. Ein Gemenge von 71,7 pC. entwässertem kohlensaurem Natron, 17,5 Kohle und 10,8 Kreide gab ihm die reichlichste Ausbeute an Natrium.

natrium *) durch Electrolyse reducirtes Aluminium darzustellen. Nach Bunsen's Verfahren für die Reduction des Magnesiums erhielt Deville weniger genügende Resultate, wohl weil er nicht, wie es Bunsen that, unter Zusatz von Chlornatrium die Temperatur hinreichend steigerte. Bessere Resultate erhielt Deville in folgender Weise. Man erhält Chloraluminium geschmolzen in einem Porcellantiegel, durch dessen Deckel nahe an dem Rand eine breite, als negativer Pol dienende Platinplatte und in der Mitte eine poröse Zelle gesteckt ist; Platinplatte und Zelle tauchen in das geschmolzene Chloraluminium. Die Zelle wird gleichfalls mit geschmolzenem Chloraluminium so hoch, als es aufserhalb steht, gefüllt und ein als positiver Pol dienender Cylinder von dichter Kohle in dieselbe eingetaucht. Wenige galvanische Elemente genügen, die Zersetzung des Chloraluminiumnatriums zu bewirken. An dem negativen Pole scheiden sich reducirtes Aluminium und Chlornatrium aus (in die Zelle mufs man defshalb öfters etwas geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium zugeben). Man nimmt von Zeit zu Zeit die Platinplatte heraus, befreit sie nach dem Erkalten rasch von dem darauf entstandenen Ueberzug von Metall und Salz, und taucht sie wieder ein. Die gesammelten Ueberzüge schmilzt man in einem Porcellantiegel, behandelt die erkaltete Masse mit Wasser, welches viel Chlornatrium auflöst, und schmilzt

*) Deville stellt diese Verbindung durch Mengen von 2 Theilen Chloraluminium und 1 Theil geschmolzenem und gepulvertem Chlornatrium in einer Porcellanschale bei etwa 200° dar; die Vereinigung geht unter Wärmeentwickelung und Schmelzen vor sich. Für ihre Zusammensetzung fand er:

	Gefunden		Berechnet
Chlor	73,5	4 Cl	73,6
Aluminium	14,5	2 Al	14,5
Natrium	12,0	Na	11,9
	100,0		100,0.

das rückständige graue Metallpulver wie oben angegeben unter Anwendung von Chloraluminiumnatrium zusammen.

Die bei dieser electrolytischen Zersetzung zuerst sich abscheidenden Portionen Aluminium sind unrein und brüchig und enthalten etwas Kohle und namentlich Silicium, von dem aus den Gefäfsen in das Chloraluminium gekommenen Verunreinigungen herrührend. Bei der Behandlung dieses unreinen, sehr krystallinischen Aluminiums mit Salzsäure entwickelt sich übelriechendes Wasserstoffgas; nach längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure bleibt ein Rückstand von Silicium in Form glänzender Metallblättchen und von ähnlichem Aussehen wie Platinerz. Das so erhaltene Silicium (welches bis zu 10,3 pC. in dem unreinen Aluminium gefunden wurde) kann ohne Veränderung in einem Sauerstoffstrom zum Weifsglühen erhitzt werden; es wird durch Flufssäure nicht angegriffen, und von den Säuren löst es nur eine Mischung von Flufssäure und Salpetersäure; geschmolzenes rothglühendes Kalihydrat verwandelt es nur schwierig und langsam in Kieselerde. Es leitet die Electricität wie Graphit, und Deville glaubt überhaupt, dafs sich dieses Silicium zu dem bisher bekannten verhalte wie der Graphit zu der gewöhnlichen Kohle.

Leitet man Chloraluminium langsam bei hoher Temperatur über Eisen, so entsteht fast reines Eisenchlorür und eine schmelzbare Legirung von Aluminium und Eisen, deren Aluminiumgehalt sich indefs nicht über gewisse (welche?) Grenzen vermehren liefs. Wird Zink mit Chloraluminiumnatrium zum Weifsglühen erhitzt, so tritt ein lebhaftes Abbrennen ein.

Das reine Aluminium ist schön weifs, kaum merklich ins Bläuliche spielend, welche letztere Färbung sich bei dem gehämmerten Metall etwas deutlicher zeigt. Nach dem Gieisen ist seine Härte nicht gröfser als die des reinen Silbers, nach dem Hämmern aber fast so grofs als die des Eisens. Es ist

sehr hämmerbar und ductil. Es leitet die Electricität etwa 8fach besser, als das Eisen. Es ist, wie Poggendorff und Riefs schon früher fanden, schwach magnetisch. Nach dem Schmelzen zeigt es leicht Krystallbildung; bei der Reduction auf electrolytischem Wege scheint es regulär-octaëdrische Krystalle zu bilden. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Zinks und dem des Silbers; das spec. Gewicht des gegossenen Metalls ist 2,56, das des ausgewalzten 2,67. An der Luft wird es selbst beim stärksten Erhitzen nicht oxydirt. Das Wasser wirkt selbst beim Kochen nicht darauf ein; Wasserdampf wird durch Aluminium bei dunkler Rothgluth gar nicht, bei noch stärkerem Erhitzen kaum merklich zersetzt. Salpetersäure wirkt, verdünnt oder concentrirt, bei gewöhnlicher Temperatur auf das Aluminium nicht ein; kochende Salpetersäure löst es nur äufserst langsam. Bei monatelanger Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Aluminium lösen sich kaum Spuren des letzteren auf. Salzsäure löst, verdünnt oder concentrirt, das Aluminium rasch unter Entwickelung von Wasserstoff; schon bei niedriger Temperatur wirkt salzsaures Gas auf Aluminium ein, unter Bildung von Chloraluminium. Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Aluminium nicht verändert. Die Einwirkung wässeriger Alkalien auf Aluminium scheint Deville wie Wöhler gefunden zu haben; er giebt noch an, dafs rothglühend geschmolzenes Aetznatron auf das Aluminium nicht einwirkt. Das Aluminium verbindet sich nicht mit Quecksilber; mit Blei geschmolzen nimmt es kaum einige Spuren desselben auf. Mit Kupfer giebt es weifse Legirungen von grofser Härte; die Legirung aus $\frac{1}{4}$ Kupfer und $\frac{3}{4}$ Aluminium ist härter als Bronze und hat 4,3 spec. Gewicht. Es legirt sich mit Silber und mit Eisen.

Deville bespricht noch ausführlich die Verschiedenheiten, welche sich zwischen dem von ihm dargestellten und

dem von Wöhler beschriebenen Aluminium heraus finden lassen, und die er für wesentlicher hält, als sie es in der That wohl sind. Deville betrachtet sein Aluminium als etwas leichter schmelzbar, wie das von Wöhler erhaltene, und glaubt, das letztere, in Platinapparaten dargestellte, könne etwas Platin enthalten haben. Andererseits legt Deville viel Gewicht auf die schwache Wasserstoffentwickelung, welche Wöhler's Aluminium in Wasser bei 100° zeigte; er giebt an, dafs Aluminium in Wasser bei 100° allerdings den Anblick bietet, wie wenn sich Wasserstoff an ihm entwickele, weil alle Dampfblasen von ihm ausgehen, fand aber, dafs nach längerem Verweilen von Aluminium in siedendem Wasser das letztere klar und das Gewicht des Aluminiums unverändert bleibt. Deville glaubt defshalb, das von Wöhler untersuchte Aluminium habe auch etwas Natrium enthalten oder sey mit etwas Chloraluminium verunreinigt gewesen, welches bei Gegenwart von Wasser Bildung eines basischen Salzes unter Wasserstoffentwickelung bedingen könne. Letztere Erklärung versucht er auch auf Bunsen's Beobachtung (S. 255) anzuwenden, wonach es von dem Aggregationszustand des Aluminiums abhängt, ob es Wasser bei der Siedehitze zersetzt, oder nicht.

Ueber Beryllium und Beryllerdeverbindungen.

Das von Wöhler*) zuerst aus dem Chlorberyllium abgeschiedene Beryllium ist der Gegenstand von Untersuchungen Debray's**) gewesen. Dieser giebt an, nach den von Deville für die Reduction des Aluminiums (vergl. S. 255 ff.)

*) Pogg. Ann. XIII, 577.

**) Compt. rend. XXXVIII, 784.

in Anwendung gebrachten Verfahrungsweisen das Beryllium reducirt zu haben. Dieses Metall sieht aus wie Zink; sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Zinks und dem des Aluminiums; sein spec. Gewicht ist 2,1. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in der stärksten durch das Löthrohr hervorzubringenden Hitze oxydirt es sich oberflächlich, ohne indefs besondere Verbrennungserscheinungen zu zeigen. Verdünnte Salpetersäure wirkt überhaupt nicht darauf ein, concentrirte nur in der Hitze. Salzsäure und Schwefelsäure lösen es selbst verdünnt unter Wasserstoffentwickelung. Concentrirte Kalilösung löst es schon in der Kälte; Ammoniakflüssigkeit wirkt auf es nicht ein.

Weeren *) hat Untersuchungen über die Beryllerde ausgeführt. Dieselbe wurde aus derbem Beryll dargestellt, welcher möglichst fein gepulvert mit dem Drei- bis Vierfachen seines Gewichts an kohlensaurem Kali innig gemengt und dann in einem hessischen Tiegel ungefähr zwei Stunden lang der heftigsten Weifsgluth ausgesetzt wurde. Die geschmolzene Masse wurde mit verdünnter Salzsäure so lange digerirt, bis sie bei fernerem Zusatz von Salzsäure nicht mehr aufbrauste und stark sauer reagirte, und darauf in einer Porcellanschale bis zur staubigen Trockenheit abgedampft, fein gerieben, mit etwas Salzsäure von Neuem angefeuchtet und mit destillirtem Wasser ausgezogen. Aus dem wässerigen Auszug wurden mittelst Ammoniak die Beryllerde, die Thonerde und das Eisenoxyd gefällt, dann viel Chlorammonium zugesetzt und so lange unter wiederholtem Zusatz von Wasser gekocht, als noch ammoniakalische Dämpfe entwichen; aus der mit vielem Wasser verdünnten, durch Decantiren von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit wurde durch

*) Pogg. Ann. XCII, 91.

Ammoniak die Beryllerde gefällt und durch sorgfältiges Auswaschen rein erhalten.

Weeren fand dieses Verfahren, welches auch die ganze Menge der Beryllerde giebt, bei seiner Einfachheit schneller und sicherer zum Ziele führend, als die anderen zur Reindarstellung der Beryllerde angegebenen. Er hat diese letzteren geprüft und mit grofsen Fehlern behaftet gefunden. Das Verfahren, die Beryllerde von der Thonerde durch die Löslichkeit der ersteren in kohlensaurem Ammoniak zu trennen, giebt ungenaue Resultate, weil die Thonerde, obgleich für sich in kohlensaurem Ammoniak unlöslich, sich bei Gegenwart von Beryllerde gleichfalls in erheblicher Menge in diesem Reagens löst. Das Verfahren, aus einer Auflösung von Beryllerde und Thonerde in wässerigem Kali die erstere durch Verdünnen der Lösung mit vielem Wasser und Kochen zu fällen, ist gleichfalls nicht genau, weil dabei die Beryllerde nicht vollständig ausgefällt wird. Die von Berthier vorgeschlagene Trennung beider Erden mittelst schwefliger Säure, welche schon Böttinger *) als unzuverlässig erkannte, hat auch Weeren mangelhaft und verwerflich gefunden. Die Beryllerde wird sogar bei sehr niedriger Temperatur durch kohlensauren Baryt zum Theil aus den Auflösungen ihrer Salze gefällt, und sie kann deswegen durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt nicht von der Thonerde getrennt werden. Berzelius' Verfahren, zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde die gefällten Erden mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium zu kochen, so lange Ammoniak weggeht, wo sich die Beryllerde auflöst, fand hingegen Weeren vollkommen genügend, wenn man die Vorsichtsmafsregeln berücksichtigt, erst nach dem Zusatze einer sehr concentrirten Chlorammoniumlösung die beiden

*) Diese Annalen LI, 397.

Erden zu fällen, das Gemenge genügend lange zu kochen, ein allzuweit gediehenes Eindampfen der Flüssigkeiten zu vermeiden, und die Beryllerde behufs gröfserer Genauigkeit nicht mit Ammoniak, sondern mit Schwefelammonium auszufällen; Thonerdehydrat zersetzt eine concentrirte Chlorammoniumlösung beim Erhitzen nicht.

Weeren theilt noch mit, dafs nach dem Schmelzen geglühter Beryllerde mit kaustischem Kali Wasser aus der geschmolzenen Masse keine Beryllerde aufnimmt, während die Thonerde nach dem Schmelzen durch Wasser mit dem Kali aufgenommen wird; er hat indefs noch nicht genauer untersucht, ob sich hierauf eine Trennungsmethode beider Erden begründen läfst.

Das *Beryllerdehydrat* bereitete Weeren durch Fällen einer salzsauren Lösung von Beryllerde mittelst Ammoniak in der Kälte und Auswaschen mit kaltem Wasser; ferner durch Fällen in der Siedehitze und Auswaschen mit siedendem Wasser; endlich auch durch Kochen einer mit Wasser verdünnten Lösung von Beryllerde in Kali und anhaltendes Auswaschen mit heifsem Wasser. Das nach allen diesen Bereitungsweisen erhaltene Präparat war dasselbe; eine voluminöse, dem Thonerdehydrat ähnliche Masse, die beim Trocknen zusammenschrumpft und dann ein weifses, sehr hygroscopisches Pulver bildet, welches aus der Luft Kohlensäure anzieht. Es ist in Ammoniak etwas löslich; vermindert wird seine Löslichkeit durch Zusatz von etwas Chlorammonium (von welchem indefs ein Ueberschufs, namentlich bei nachherigem Erwärmen, zu vermeiden ist), und vollständig aufgehoben durch Schwefelammonium. Weeren fand die Zusammensetzung dieses Hydrats, nach dem Austreiben des hygroscopischen Wassers bei 100 bis 105°, entsprechend der Formel BeO, HO oder Be_2O_3, 3 HO, je nachdem man die Beryllerde als der Magnesia oder als der Thonerde analog

constituirt betrachtet. Schaffgotsch *) hatte für die Zusammensetzung des Beryllerdehydrats die Formel 3 BeO, 4 H angenommen. Weeren fand :

	1.	*2.*	*3.*	*4.*	*5.*	*6.*	*7.*
Beryllerde	57,2	57,2	54,7	56,7	60,6	62,9	58,0
Wasser	42,8	42,8	45,3	43,3	39,4	37,1	42,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Schon bei 120° beginnt das Beryllerdehydrat etwas Wasser zu verlieren.

Für die *kohlensaure Beryllerde* fand Weeren verschiedene Zusammensetzung, je nachdem sie durch Kochen aus ihrer Lösung in kohlensaurem Ammoniak ausgeschieden oder durch kohlensaures Ammoniak gefällt war. Das auf dem letzteren Wege erhaltene Präparat ist nach seiner Ansicht wahrscheinlich nur ein Gemenge von der nach dem ersteren Verfahren sich ergebenden kohlensauren Beryllerde und Beryllerdehydrat. Indefs erhielt Weeren auch für die auf die erste Art dargestellte kohlensaure Beryllerde sehr wechselnde Zusammensetzung; nach ihm wird dieselbe durch Berührung mit siedendem Wasser zersetzt, indem sie Kohlensäure verliert und zum Theil dafür Wasser aufnimmt. Sie verliert zwischen 100 und 110° in einem trockenen Luftstrome Nichts von ihrem Kohlensäuregehalt; sie ist in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak löslich.

Für die *schwefelsaure Beryllerde* fand Weeren, dafs sie in Wasser leicht, in absolutem Alkohol aber nicht löslich ist. Sie verliert (ihre Zusammensetzung = Be_2O_3, 3 SO_3 + 12 HO genommen) bei 35° 4 Atome ihres Krystallwassers und zerfällt; zwischen 100 und 110° enthält sie nur 1 Atom Wasser, welches Weeren als Constitutionswasser betrachtet. Sie verliert mit dem Verluste des Krystallisationswassers ihre weifse Farbe und zerfällt zu einem grauen Krystallmehl, ohne

*) Pogg. Ann. L, 183.

dafs ihre Auflöslichkeit in Wasser dadurch auffallend abnimmt. Sie verliert bei 150 bis 200° Nichts von ihrem Schwefelsäuregehalt.

Das Atomgewicht des Berylliums bestimmte Weeren, indem er für reine schwefelsaure Beryllerde ermittelte, wieviel schwefelsaurer Baryt und wieviel Beryllerde (die aus der vom schwefelsauren Baryt getrennten Flüssigkeit, nach Beseitigung des überschüssigen Baryts mittelst Schwefelsäure, durch Schwefelammonium ausgeschieden wurde) daraus erhalten werden. Nach seinen Versuchen entsprechen :

0,3163	Beryllerde	2,9332	schwefels.	Baryt
0,2872	»	2,6377	»	»
0,2954	»	2,7342	»	»
0,5284	»	4,8823	»	»

Er berechnet daraus das Atomgewicht der Beryllerde (wenn H = 1)

	für BeO	für Be_2O_2
	12,563	37,688
	12,685	38,054
	12,586	37,759
	12,609	37,826
im Mittel	12,611	37,832.

Diese Resultate kommen den von Awdejew *) erhaltenen sehr nahe, welcher aus seinen Analysen der schwefelsauren Beryllerde für das Atomgewicht der Beryllerde, diese als BeO betrachtet, im Mittel 12,65 abgeleitet hatte; die Resultate des Letzteren geben, von Weeren nach dem jetzt angenommenen Atomgewicht der Schwefelsäure berechnet, im Mittel 12,62.

Ueber Verbindungen der Molybdänsäure,

namentlich über verschiedene Doppelsalze derselben, hat H. Struve **) Untersuchungen angestellt. Die Ausgangspunkte zur Darstellung dieser Doppelsalze waren das dreifach-

*) Diese Annalen XLIV, 269.

**) Petersb. Acad. Bull. XII, 142.

molybdänsaure Kali KO, 3 MoO_3 + 3 HO, das dreifach-molybdänsaure Natron NaO, 3 MoO_3 + 7 HO, und das gewöhnliche saure molybdänsaure Ammoniak NH_4O, 3 MoO_3 + NH_4O, 2 MoO_3 + 3 HO. Bei langem Kochen einer Lösung eines dieser Salze, welches in grofsem Ueberschufs vorhanden seyn mufs, mit den frisch gefällten Hydraten von Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd oder Manganoxyd werden kleine Quantitäten der letzteren Oxyde aufgelöst, und durch Abdampfen und Krystallisation der Lösungen erhält man die verschiedenen Doppelsalze.

Molybdänsaures Thonerde-Kali Al_2O_3, 6 MoO_3 + 3 (KO, 2 MoO_3) + 20 HO. — Frisch gefällte Thonerde wird mit einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali *) unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers viele Stunden lang gekocht; aus der (nöthigenfalls noch in der Wärme concentrirten) erkaltenden Lösung krystallisirt das Doppelsalz, welches sich durch Umkrystallisiren reinigen läfst. Leichter noch kann man die Verbindung in der Art darstellen, dafs man eine Alaunlösung durch ein neutrales molybdänsaures Salz **) fällt, und den entstehenden Niederschlag (ein Gemenge von Thonerdehydrat mit schwefelsaurer und molybdänsaurer Thonerde und wahrscheinlich auch Kali) nach dem Auswaschen mit dreifach-molybdänsaurem Kali wie oben angegeben be-

*) Zur Darstellung von *dreifach-molybdänsaurem Kali* setzt Struve zu einer heifsen Aetzkalilösung so lange Molybdänsäure hinzu, als beim Kochen noch etwas aufgelöst wird; aus der dann filtrirten und erkaltenden Lösung scheidet sich alsbald oder nach einiger Zeit das dreifach-molybdänsaure Kali aus. Ebenso erhält man das entsprechende Natronsalz.

**) Struve benutzt zu dieser Fällung die *molybdänsaure Magnesia*. Er erhielt diese durch Kochen von Molybdänsäure und Magnesia alba mit Wasser, Filtriren und Abdampfen der Lösung in deutlichen Krystallen. Das lufttrockene Salz ist MgO, MoO_3 + 5 HO; bei 100° verliert es 3 Aeq. oder 20,0 (gefunden 19,0) pC. Wasser; in dem bei 100° getrockneten Salz fand er 18,3 pC. Magnesia und 16,6 Wasser (berechnet 18,5 pC. Magnesia und 16,7 Wasser).

handelt. Das Doppelsalz bildet kleine weifse Krystalle, Anhäufungen quadratischer Tafeln; es löst sich bei 17° in dem 40,67fachen Gewicht Wasser. Es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Bei 100° verliert es 6 Aeq. oder 4,45 pC. Wasser; in dem bei 100° getrockneten Salz wurden 11,96 pC. Kali und 4,83 Thonerde gefunden (berechnet 12,19 und 4,42). Stärker erhitzt schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen krystallinischen, in Wasser und selbst in Säuren sehr schwer löslichen Masse.

Molybdänsaures Thonerde-Ammoniak Al_2O_3,6MoO_3+3(NH_4O, 2 MoO_3) + 20 HO bildet sich leichter als das vorhergehende Salz bei dem Kochen einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit Thonerdehydrat. Es krystallisirt gleichfalls in kleinen weifsen glänzenden quadratischen Tafeln, die in Wasser etwas leichter löslich sind. Dieselben verlieren an der Luft sehr leicht Wasser, und zwar 6½ Aeq. oder 5,09 pC.; bei 100 bis 120° gehen noch 7½ Aeq. Wasser weg, ohne dafs die kleinen Krystalle an Glanz verlieren. Die letzten 6 Aeq. Wasser entweichen erst bei höherer Temperatur. Bei starkem Erhitzen bleibt ein gelblicher, aus Thonerde und Molybdänsäure bestehender Rückstand von der Form der ursprünglichen Krystalle. In dem bei 120° getrockneten Salz wurden 13,18 und 13,87 pC. Ammoniumoxyd, 5,13 und 5,14 pC. Thonerde und 81,30 pC. Molybdänsäure gefunden.

Molybdänsaures Chromoxyd-Kali Cr_2O_3, 6 MoO_3 + 3 (KO, 2 MoO_3) + 20 HO entsteht ebenso bei dem Kochen von Chromoxydhydrat mit dreifach-molybdänsaurem Kali. Es bildet rosenfarbige Tafeln, löst sich bei 17° in der 38,51fachen Menge Wasser, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt beim Erhitzen, erstarrt beim Abkühlen krystallinisch mit grünröthlicher Farbe und ist dann sehr schwer löslich in Wasser und in Säuren. Bei 100° verliert es 10 Aeq. oder 7,27 pC. Wasser. In dem lufttrockenen Salz wurden 6,25 pC. Chromoxyd und 14,05 bis 14,37 pC. Wasser gefunden.

Entsprechend dargestelltes *molybdänsaures Chromoxyd-Ammoniak* Cr_2O_3, 6 MoO_3 + 3 (NH_4O, 2 MoO_3) + 20 HO krystallisirt in kleinen rosenfarbigen quadratischen Tafeln, welche bei 100° 10 Aeq. oder 7,66 pC., bei 120° weitere 2 Aeq. (im Ganzen dann 9,19 pC.) Wasser verlieren und bei dem Glühen ein Gemenge von Chromoxyd und Molybdänsäure hinterlassen. In dem lufttrockenen Salz wurden 6,78 pC. Chromoxyd und 72,11 pC. Molybdänsäure gefunden.

Molybdänsaures Chromoxyd-Natron Cr_2O_3, 6 MoO_3+3(NaO, 2 MoO_3) + 21 HO wird durch Kochen von Chromoxydhydrat mit dreifach-molybdänsaurem Natron erhalten. Es bildet mikroscopische lilafarbige vierseitige Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser, verwittert an der Luft leicht, verliert bei 100° 12 Aeq. oder 9,01 pC. Wasser, schmilzt bei stärkerem Erhitzen und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch mit dunkeler Lilafarbe. In dem lufttrockenen Salz wurden 6,71 pC. Chromoxyd und 15,88 pC. Wasser gefunden.

Molybdänsaures Eisenoxyd-Kali und *molybdänsaures Eisenoxyd-Ammoniak* wurden in derselben Weise erhalten; sie bilden gelblich-weifse Krystalle von der Form und wohl auch von der Zusammensetzung wie die entsprechenden Thonerde- und Chromoxydverbindungen, wurden indefs nicht in einer zur Analyse genügenden Menge im reinen Zustand erhalten.

Fünffach-molybdänsaures Eisenoxyd Fe_2O_3, 5 MoO_3+16 HO. — Bei Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul zu einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali tritt schnell Reduction der Molybdänsäure ein; die Lösung färbt sich ohne Bildung eines Niederschlags blau, braun und allmälig hellbraun. Leitet man aber sogleich nach Zusatz der Eisenlösung Chlor in die Flüssigkeit, so bildet sich alsbald ein voluminöser unkrystallinischer Niederschlag, der durch Chlor nicht weiter verändert wird, während die Flüssigkeit eine grüngelbe Farbe annimmt. An der Luft getrocknet ist der Niederschlag ein

leichtes gelbes Pulver von der oben angegebenen Zusammensetzung; er verliert bei 100° 12 Aeq. oder 18,61 pC. Wasser; stärker erhitzt wird er unter vollständigem Verlust des Wassergehalts gelblichgrün, und beim Glühen schmilzt er unter theilweiser Verflüchtigung von Molybdänsäure. Im lufttrockenen Salze wurden gefunden 13,88 pC. Eisenoxyd, 61,59 Molybdänsäure und 24,53 Wasser.

Molybdänsaures Manganoxyd-Kali Mn_2O_3, 6 MoO_3 + 5 (KO, 2 MoO_3) + 12 HO bildet sich bei dem Kochen einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit Manganoxydhydrat. Die Flüssigkeit färbt sich allmälig schön roth; aus der siedend heifs filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten rothe glänzende Krystalle ab, die man durch Umkrystallisiren reinigen kann. Leichter läfst sich dieses Doppelsalz auf die Art erhalten, dafs man durch eine heifse Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali einen Strom von Chlorgas streichen läfst (wo zunächst noch keine Veränderung eintritt) und dann allmälig kleine Quantitäten einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul zusetzt. Auf Zusatz des letzteren Salzes färbt sich die Flüssigkeit roth, und nach einiger Zeit scheidet sich das Doppelsalz ab. Nimmt zuletzt die Flüssigkeit nach neuem Zusatz von Mangansalz keine dunklere Farbe an, so unterbricht man das Einleiten von Chlorgas. — Das ausgeschiedene Doppelsalz, von welchem eine weitere Menge aus der überstehenden Flüssigkeit bei dem Erkalten und nach dem Concentriren sich in gröfseren Krystallen absetzt, bildet orangerothe glänzende Rhomboëder von 107° 45′ Endkantenwinkel. Es löst sich bei 17° in der 384,26fachen. Menge Wasser, leichter in kochendem Wasser, durch welches es jedoch theilweise zersetzt wird. An der Luft verändert es sich nicht; bei 100° verliert es 9 Aeq. oder 5,22 pC., bei 160° weitere 2 Aeq. (im Ganzen dann 6,38 pC.) Wasser unter dunklerer Färbung. Stärker erhitzt schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch mit braunröthlicher Farbe. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt seine Lösung einen voluminösen fleischfarbenen Niederschlag, welcher Molybdänsäure, Manganoxyd und Silberoxyd enthält und beim Auswaschen zerlegt wird. In dem lufttrockenen Salz (von verschiedenen Darstellungen) fand Struve 16,15 und 16,11 pC. Kali, 5,00 und 5,19 pC. Manganoxyd, 72,30 und 73,61 pC. Molybdänsäure und 6,56 bis 7,20 pC. Wasser.

Molybdänsaures Manganoxyd-Ammoniak Mn_2O_3, 6 MoO_3 + 5 (NH_4O, 2 MoO_3) + 12 HO bildet sich, rascher als das vorhergehende Salz, bei dem Kochen von molybdänsaurem

Ammoniak mit Manganoxydhydrat *). Es ist mit der entsprechenden Kaliverbindung isomorph und ihr sehr ähnlich. Es löst sich bei 17° in der 101,72 fachen Menge Wasser. An der Luft verändert es sich nicht; bei 100° verliert es 9 Aeq. oder 4,60 pC., bei 160° weitere 2 Aeq. (im Ganzen dann 6,85 pC.) Wasser. Im lufttrockenen Salze wurden gefunden 15,96 pC. Ammoniumoxyd und 4,85 pC. Manganoxyd.

Molybdänsaures Manganoxydul $MnO, MoO_3 + HO$ bildet sich bei der Behandlung von kohlensaurem Manganoxydul mit dreifach-molybdänsaurem Kali oder Natron als ein schweres weifses, aus mikroscopischen prismatischen Tafeln bestehendes Pulver. Es verliert das eine Aeq. Wasser erst über 100° unter hellbräunlicher Färbung. Es löst sich nur schwierig in kochendem Wasser. In dem lufttrockenen Salz wurden gefunden 31,41 pC. Manganoxydul, 60,85 pC. Molybdänsäure, 7,97 und 7,67 pC. Wasser. — Bei längerem Kochen dieses Salzes mit wässerigem dreifach-molybdänsaurem Kali oder Natron erhält man Doppelsalze in Lösung, welche krystallisirbar sind, aber von Struve nicht weiter untersucht wurden.

Zweifach-molybdänsaures Quecksilberoxydul $Hg_2O, 2MoO_3$. — Bei Fällung einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man einen gelblich-weifsen flockigen Niederschlag (die Fällung der Molybdänsäure ist sehr unvollständig). Sammelt man augenblicklich den Niederschlag auf einem Filter, so geht er beim Waschen mit Wasser milchig durch das Filter und sinkt etwas zusammen. Unterbricht man das Auswaschen, wenn ein Tropfen des Filtrats beim Verdampfen und Glühen keinen Rückstand mehr hinterläfst, so ist das auf dem Filter Befindliche zweifach-molybdänsaures Quecksilberoxydul. Bei längerem Auswaschen wird der Filterrückstand goldgelb und zu mikroscopischen Nadeln von einfach-molybdänsaurem Quecksilberoxydul; schneller geht diese Umwandlung vor sich bei längerem Verweilen des ursprünglichen Niederschlags in der überstehenden Flüssigkeit, namentlich beim Kochen. Das zweifach-molybdänsaure Quecksilberoxydul ist ein wasserfreier unkrystallinischer,

*) Es entstehen dabei auch noch andere krystallisirbare Salze in geringerer Menge, die nicht genauer untersucht wurden. Das ungelöst Bleibende löst sich beim Auswaschen mit Wasser, wenn die anderen Salze erst ausgezogen sind, mit tiefbrauner Farbe aus, und beim Abdampfen dieser Lösung bleibt eine dunkelbraunschwarze glänzende unkrystallinische, in Wasser leicht lösliche und aus dieser Lösung durch andere Salze (Chlorammonium z. B.) fällbare Masse. Letztere ist *basisch-molybdänsaures Manganoxyd*, bei 100° getrocknet $2Mn_2O_3, MoO_3 + 4HO$ (gefunden 61,77 pC. Manganoxyd und 14,80 pC. Wasser).

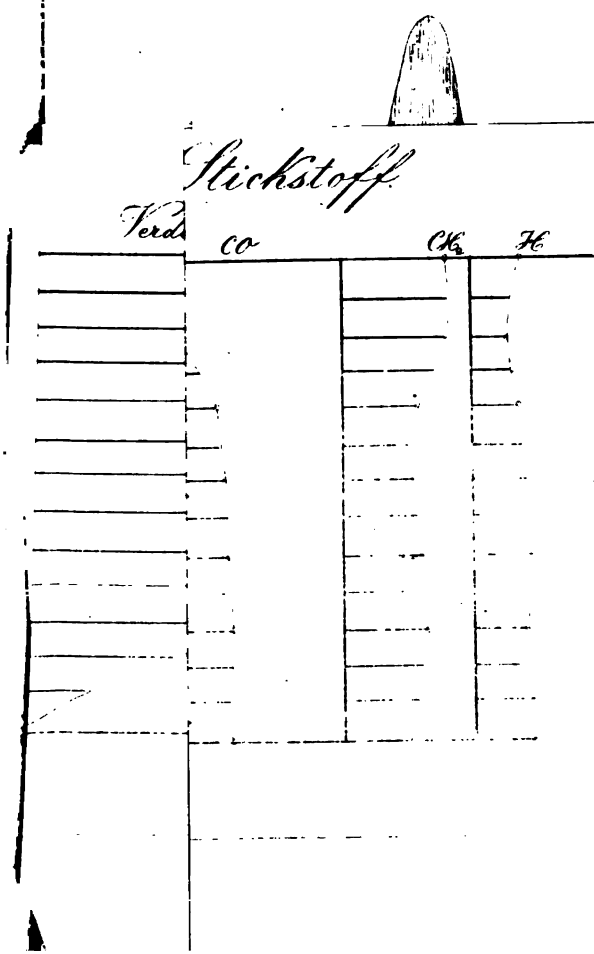
gelblich-weifser Niederschlag, welcher sich bei starkem Glühen zu Molybdänsäure, Quecksilber und Sauerstoff zerlegt; in dem bei 100° getrockneten Salze wurden 39,63 pC. Molybdänsäure gefunden.

Basisch-molybdänsaures Kupferoxyd $4CuO, 3MoO_3 + 5HO$. — Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine kochende Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer concentrirten Lösung von saurem molybdänsaurem Ammoniak, wobei sich rasch ein schweres grünes unkrystallinisches Pulver ausscheidet. Der Niederschlag ist sogleich auf einem Filter zu sammeln, weil er sonst durch andere basische Verbindungen verunreinigt wird. Das Salz verliert bei 100° 3 Aeq. oder 6,52 pC. Wasser ohne Farbenänderung, bei höherer Temperatur die beiden letzten Aeq. Wasser unter dunkel-braunrother Färbung. Das wasserfreie Salz nimmt mit Wasser übergossen dieses nach und nach wieder auf. Im lufttrockenen Salz wurden gefunden 38,88 pC. Kupferoxyd, 49,96 Molybdänsäure und 10,75 Wasser.

Molybdänsaures Kupferoxyd-Ammoniak $CuO, 2MoO_3 + NH_4O, 3MoO_3 + 9HO$ bildet sich beim Abdampfen der durch Filtriren vom vorhergehenden Salz getrennten Flüssigkeit, doch fast stets verunreinigt durch ein saures molybdänsaures Ammoniak, von welchem es durch Auflösen in kochendem Wasser getrennt werden kann. Leichter erhält man dieses Doppelsalz durch Zusatz von überschüssigem molybdänsaurem Ammoniak zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in der Kälte. Es scheidet sich hierbei ziemlich rasch ein weifs-blaues, aus mikroscopischen Rhomben bestehendes Salz ab, welches in kaltem Wasser schwer löslich, in siedendem ohne Zersetzung löslich ist und durch Abdampfen wieder erhalten werden kann. Das lufttrockene Doppelsalz hat die oben angegebene Zusammensetzung; bei 100° verliert es 4 Aeq. oder 7,25 pC., bei 130° weitere 4 Aeq. (im Ganzen dann 14,49 pC.) Wasser. Bei stärkerem Erhitzen entweichen Ammoniak und Wasser, und es bleibt eine gelbliche Masse, die beim heftigen Glühen schmilzt, wobei Spuren von Molybdänsäure entweichen. In dem lufttrockenen Doppelsalz wurden gefunden 7,64 pC. Kupferoxyd und 22,09 u. 21,59 pC. Ammoniumoxyd und Wasser.

Struve theilt noch mit, dafs er auch die Doppelverbindungen der Wolframsäure untersucht hat, diese aber mit den entsprechenden Molybdänsäure-Verbindungen nicht isomorph sind.

Ausgegeben den 24. Februar 1855.


Stickstoff
Verd.
CO
CH₂
H

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCII. Bandes drittes Heft.

Ueber Wismuthverbindungen.

Schwefelwismuth. — Werther*) hatte durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit überschüssigem Schwefel, Umschmelzen des erhaltenen Gemisches mit erneuertem Zusatz von Schwefel und rasches Erkalten der geschmolzenen Masse Krystalle erhalten, die sich in Drusenräumen der Masse ausgeschieden hatten, und welche er als quadratische, an den Kanten abgestumpfte Prismen beschrieb, deren Zusammensetzung sehr genügend mit der Formel BiS_3 übereinstimmte. — G. Rose**) bestimmte die Form dieser Krystalle genauer als rhombisch (die Winkel des Prismas fand er nicht 90°, sondern 90° 40′ und 89° 20′) und überhaupt mit den Formen des künstlich dargestellten und des als Wismuthglanz natürlich vorkommenden Schwefelwismuths BiS_3 übereinstimmend.— R. Schneider***) fand in den Krystallen wie in der benachbarten derben Masse des nach Werther's Verfahren dargestellten Präparats gleichfalls Wismuth und Schwefel in einem der Formel BiS_3 sehr nahe entsprechenden Verhältnifs, bemerkte aber auch, dafs beim Behandeln der Krystalle mit Salzsäure

*) Vergl. diese Annalen XLIV, 262.

**) Pogg. Ann. XCI, 401.

***) Pogg. Ann. XCI, 404.

nahezu 20 pC. krystallinisches Wismuth ungelöst blieben, während die Lösung nur Wismuthchlorid enthielt. Hiernach sind jene für BiS_2 gehaltenen Krystalle gewöhnliches Schwefelwismuth BiS_3 mit beigemengtem metallischem Wismuth; ebenso die derbe Masse. Nach dem Umschmelzen des Präparats unter Zusatz von Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur erhielt Schneider schöne Krystalle von derselben Form des Wismuthglanzes, welche aus Schwefelwismuth BiS_3 mit weniger beigemengtem metallischem Wismuth bestanden. Solche Mischungen von Schwefelwismuth mit metallischem Wismuth verloren bei einstündigem Erhitzen bis fast zur Weifsgluth in einem Kohlensäurestrom fast den ganzen Schwefelgehalt; der Rückstand enthielt über 98 pC. Wismuth.

Werther*) hat bestätigt, dafs die von ihm für BiS_2 gehaltenen Krystalle BiS_3 mit mechanisch beigemengtem metallischem Wismuth sind.

Verhalten von Kupferoxydlösungen gegen metallisches Wismuth. — R. Schneider**) fand bei Versuchen über diesen Gegenstand, dafs metallisches Wismuth beim Kochen mit einer Kupferchlorürlösung, welche freie Salzsäure enthält, nicht angegriffen wird; dafs dagegen, wenn man eine kochende salzsaure Lösung von Kupferchlorid (oder einem anderen Kupferoxydsalze) auf metallisches Wismuth einwirken läfst, eine bedeutende Menge dieses letzteren aufgelöst wird, während sich die Kupferlösung, bei Ueberschufs von Wismuth, fast völlig entfärbt. In der erhaltenen Flüssigkeit hat man nach Schneider eine Verbindung von Wismuthchlorid mit Kupferchlorür, wahrscheinlich 3 Cu_2Cl, $BiCl_3$, denn der Procefs dürfe wohl kaum anders verlaufen, als nach dem Schema : 6 CuCl + Bi = 3 Cu_2Cl, $BiCl_3$.

---

*) J. pr. Chem. LXII, 89.

**) Pogg. Ann. XCIII, 305.

Schwefelbasisches Chlorwismuth $BiCl_3$, 2 BiS_3. — Diese Verbindung kann nach R. Schneider*) nach folgenden Methoden erhalten werden: 1) Man erhitzt eine Mischung von 8 bis 10 Theilen Ammoniumwismuthchlorid (2 NH_4Cl, $BiCl_3$) und 1 Theil Schwefel in einer Retorte allmälig, bis die geschmolzene Masse in ein schwaches Sieden gekommen ist, und erhält sie bei dieser Temperatur, bis sie eine intensiv dunkelbraune Farbe angenommen hat. Der erstarrte Inhalt der Retorte wird zerkleinert mit Wasser behandelt, welchem hinlänglich viel Salzsäure zugesetzt ist, dafs es mit Chlorwismuth keine milchige Trübung erzeugt, und die ungelöst bleibenden Krystallnadeln mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Die Darstellung der Verbindung auf diese Weise giebt nur geringe Ausbeute. — 2) Man leitet über Ammoniumwismuthchlorid bei 250 bis 300° unter häufiger Erneuerung der Oberfläche des Salzes Schwefelwasserstoffgas; ohne dafs das Salz schmilzt findet vollständige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs statt, Salzsäure entwickelt sich reichlich, und die Farbe des Salzes geht durch Roth und Lichtbraun allmälig in Dunkelschwarzbraun über. Man steigert dann die Temperatur bis zum Schmelzen der Masse unter fortwährendem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff, und gewinnt aus der erkalteten Masse die gesuchte Verbindung wie vorhin angegeben. Die Bildung derselben, nach dem Schema 3 $BiCl_3$ + 6 HS = $BiCl_3$, 2 BiS_3 + 6 HCl, findet hier reichlicher statt. — 3) In einem lang- und weithalsigen Kolben erhitzt man Ammoniumwismuthchlorid bis zum dünnflüssigen Schmelzen, und trägt gepulvertes Dreifach-Schwefelwismuth **) in kleinen Portionen hinein, bis der In-

*) Pogg. Ann. XCIII, 464.

**) Auch bei dem Eintragen von grauem Dreifach-Schwefelantimon bildet sich, unter Verflüchtigung von Chlorantimon, die Verbindung $BiCl_3$, 2 BiS_3 und nicht $BiCl_3$, 2Sb_2S_3.

halt des Kolbens intensiv dunkelbraun geworden ist und (bei unveränderter Temperatur) dickflüssige Consistenz angenommen hat. Aus der nach dem Erkalten steinharten Masse wird die gesuchte Verbindung wiederum mittelst verdünnter Salzsäure abgeschieden. Letztere Darstellungsweise ist die beste.

Das schwefelbasische Chlorwismuth bildet kleine metallglänzende dunkelbleigraue Krystallnadeln, die ein rothes Pulver geben und in dünnen Schichten unter dem Mikroscop rubinroth durchscheinend sind. Die Verbindung ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung $BiCl_3$, 2 BiS_3; sie ist basisches Chlorwismuth $BiCl_3$, 2 BiO_3, dessen Sauerstoffgehalt durch Schwefel ersetzt ist. Bei den nachstehenden Analysen bezieht sich die Nummer auf die oben angegebenen Darstellungsarten.

	Gefunden				Berechnet	
	1)	2)	3)			
Wismuth	75,69	75,29	75,43	75,63	3 Bi	75,37
Chlor	12,65	12,13	13,03	13,01	3 Cl	13,04
Schwefel	—	11,54	10,73	11,85	6 S	11,59
		98,96	99,19	100,49		100,00

An der Luft erhitzt verliert das schwefelbasische Chlorwismuth zuerst Chlorwismuth, dann entweicht schweflige Säure und es bleibt ein gelblichweifser Rückstand von basischem Chlorwismuth und basisch-schwefelsaurem Wismuthoxyd. Beim Erhitzen in einem Kohlensäurestrom verflüchtigt sich alles Chlorwismuth und Schwefelwismuth bleibt zurück. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entweicht anfangs etwas Chlorwismuth, dann Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff, und es bleibt metallisches Wismuth zurück, welchem kleine Mengen Chlor und Schwefel hartnäckig anhängen. Durch Wasser wird das schwefelbasische Chlorwismuth nicht angegriffen; ebensowenig von verdünnter Säure bei gewöhnlicher

Temperatur. Durch concentrirte Salzsäure wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff lebhaft angegriffen und zu Chlorwismuth umgewandelt. Auch concentrirte Salpetersäure wirkt, namentlich beim Erwärmen, kräftig darauf ein. Kalilösung färbt es, schneller in der Wärme, schwarz und entzieht ihm das Chlor; es hinterbleibt ein Wismuth-Oxysulfuret; kohlensaure Alkalien wirken ähnlich, doch langsamer.

---

b. Organische Chemie.

Siedepunkte, specifische Gewichte und Brechungsexponenten mehrerer organischer Flüssigkeiten.

Delffs*) hat für eine Anzahl Flüssigkeiten die genannten Eigenschaften bestimmt; die Temperaturangaben (Temp.) in der folgenden Tabelle gelten für die Bestimmung des specifischen Gewichts und für das Quecksilber im Barometer; bei den Siedepunktsbestimmungen stand das Reservoir des Thermometers im Dampf der siedenden Flüssigkeit und dieses war von den Dämpfen der letzteren so weit umgeben, als das Quecksilber in der Scala stand; die Angaben des spec. Gewichts beziehen sich auf das von Wasser von derselben Temperatur als Einheit; die Brechungsexponenten wurden vermittelst Müller's Apparat**) bestimmt und beziehen sich auf den rothen Strahl.

---

*) Neues Jahrb. f. Pharmacie I, 1.

**) Pouillet-Müller's Lehrbuch der Physik, 2. Aufl. I, 384.

Substanz.	Formel.	Siedep.	Barometerstand. P.M.	Spec. Gew.	Temp.	Brechungsexponent.
Essigsäure . . .	$C_4H_4O_4$	116°	27″ 10‴,2	1,0635	10°	?
Buttersäure . . .	$C_8H_8O_4$	156	28 0,6	0,973	7	?
Valeriansäure . .	$C_{10}H_{10}O_4$	174,5	28 1,8	0,935	15	1,3952
Holzgeist	$C_2H_4O_2$	60,5	27 7,7	0,8052	9,5	1,3269
Weingeist . . .	$C_4H_6O_2$	78,25	28 0,2	0,809	5	1,3601
Amylalkohol . .	$C_{10}H_{12}O_2$	132,0	28 3,7	0,818	14	1,4024
Aether	C_4H_5O	35,0	28 3,4	0,728	7	1,3551
Essigsaures Methyl	$C_6H_6O_4$	?	?	?	?	1,3576
Buttersaures Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	93	27 6,0	?	?	1,3752
Ameisens. Aethyl	$C_6H_6O_4$	53	27 2,1	?	?	1,3570
Essigsaures Aethyl	$C_8H_8O_4$	74	27 11,1	0,8922	15	1,3672
Buttersaures Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	113	?	?	?	1,3778
Valerians. Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	131,5	27 1,7	0,870	13,5	1,3904*)
Oenanths. Aethyl	$C_{22}H_{22}O_4$	224	27 8,1	0,8725	15,5	1,4144
Laurostearins. Aethyl	$C_{28}H_{28}O_4$	269	27 8,6	0,8671	19	1,4240
Ameisensaures Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	114	28 5,6	0,884	15	?
Essigsaures Amyl	$C_{14}H_{14}O_4$	133	28 1,0	0,863	10	1,3904
Buttersaures Amyl	$C_{18}H_{18}O_4$	176	28 2,9	0,852	15	1,4024
Oxalsaures Methyl	$C_4H_4O_4$	163,5	28 1,9	?	?	?
Oxalsaures Aethyl	$C_6H_6O_4$	186	27 10,7	1,086	12	1,3803
Oxalsaures Amyl	$C_{12}H_{11}O_4$	265	28 0,2	0,968	11	1,4168
Salicylsaures Methyl	$C_{16}H_8O_6$	221	28 1,3	1,1843	20,5	1,5235
Benzoësaures Aethyl	$C_{18}H_{10}O_4$	207	27 6,4	1,049	14	1,4986

Die ***Essigsäure*** war durch Destillation von zweifach-essigsaurem Kali dargestellt und durch Krystallisirenlassen und Abgiefsen des flüssigen Theils gereinigt; die Säure zeigt im Augenblick des Krystallisirens beträchtliche Contraction, die krystallisirte Säure schmilzt bei 17°. ***Buttersäure*** und ***Valeriansäure*** wurden nach der Entwässerung mittelst Chlorcalciums nochmals über buttersauren Baryt respect. valeriansaures Natron rectificirt, um aufgenommene Spuren von Salzsäure wieder abzuscheiden; beide Säuren bleiben noch bei —17° flüssig. — Der ***Holzgeist*** war nach Wöhler's Methode**) gereinigt und mittelst Aetzkalk entwässert; derselbe war fast geruchlos, und zeigte namentlich Nichts von dem brenzlichen Geruch, welchen der nach Kane's Verfahren ***) dargestellte

*) Nach einer Mittheilung von Prof. Delffs berichtigt.

**) Diese Annalen LXXXI, 376.

***) Diese Annalen XIX, 164.

Holzgeist stets zeigt. Uebrigens beobachtete Delffs auch an dem nach letzterem Verfahren dargestellten Holzgeist den Siedepunkt 61° bei 27″ 10‴,2 Barometerstand, während die meisten Beobachtungen den Siedepunkt der in letzterer Art dargestellten Verbindung etwas höher ergeben hatten. — *Essigsaures Methyl* und *buttersaures Methyl* wurden durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Baryt mit wasserfreiem essigsaurem Natron oder buttersaurem Baryt dargestellt. Das *laurostearinsaure Aethyl* wurde durch Einwirkung von salzsaurem Gas auf eine weingeistige Lösung der Laurostearinsäure gebildet und in der gewöhnlichen Weise gereinigt; es riecht obstartig, ist so gut wie unlöslich in Wasser, ziemlich schwerlöslich in Weingeist, und in allen Verhältnissen mit Aether mischbar; es ergab die Zusammensetzung $C_{28}H_{28}O_4$:

	Gefunden		Berechnet
Wasserstoff	73,0	73,2	73,69
Kohlenstoff	12,5	12,4	12,28

wonach Delffs für die freie Laurostearinsäure die Formel $C_{24}H_{24}O_4$ annimmt. — Für die Darstellung von *oxalsaurem Methyl* durch Destillation von rohem Holzgeist, Schwefelsäure und saurem oxalsaurem Kali fand es Delffs am vortheilhaftesten, gleiche Gewichte dieser drei Substanzen anzuwenden, und den Holzgeist vorher mit der Schwefelsäure zu mischen. Der gröfste Theil des entstehenden oxals. Methyls sammelt sich in Krystallen in dem Hals der Retorte, während eine kleine Menge in der übergehenden Flüssigkeit gelöst ist und aus dieser am besten durch rasches Verdunsten derselben in der Wärme gewonnen wird. Die Krystalle des oxalsauren Methyls lassen sich leicht durch Auspressen zwischen Fliefspapier farblos und durch Liegenlassen an der Luft geruchlos erhalten, verdunsten übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch; sie bilden rhomboïdische Tafeln mit ebenen Winkeln von 77° 30′ und 102° 30′.

Ueber Schwefelcyanverbindungen des Platins.

G. B. Buckton*) hat hierüber Untersuchungen angestellt. Er hat zwei Reihen Salze entdeckt, deren eine im Allgemeinen auf 1 Aequivalent eines Metalls 1 Aeq. Platin und 3 Aeq. Schwefelcyan enthält, während in der anderen mit 1 Aeq. eines Metalls 1 Aeq. Platin und 2 Aeq. Schwefelcyan verbunden sind; also Verbindungen, die sich als Doppelsalze von Einfach-Schwefelcyanmetallen mit Zweifach- oder mit Einfach-Schwefelcyanplatin betrachten lassen.

Bei Zusatz von Platinchlorid zu einer kalten Lösung von Schwefelcyankalium scheidet sich Kaliumplatinchlorid unter Freiwerden von Schwefelcyanwasserstoff aus. Wird hingegen Platinchlorid zu einer concentrirten, vorher auf 70 bis 80° erwärmten Lösung von Schwefelcyankalium gesetzt, so entsteht kein Niederschlag, sondern die Flüssigkeit färbt sich unter Temperaturerhöhung tief weinroth. Bei längerem Stehen der Flüssigkeit scheiden sich glänzende rothe oder goldgelbe Plättchen aus, die in heifsem Wasser sehr leicht löslich sind. Vortheilhafter als auf diese Weise (wobei durch das Auftreten von Salzsäure viel Schwefelcyankalium verloren geht und bei etwas zu hoch gesteigerter Temperatur auch eine Zersetzung der neuen Verbindung zu einem braunen flockigen Körper eintritt) stellt man diese krystallisirbare Verbindung so dar, dafs man 5 Theile wasserfreien (am besten durch Schmelzen entwässerten) Schwefelcyankaliums in einer mäfsigen Menge Wasser löst, 4 Theile trocknen Kaliumplatinchlorids portionenweise unter gelinder Erwärmung (die nicht bis zum Siedepunkt gesteigert werden darf; wenn es an Schwefelcyankalium fehlt, bilden sich die braunen Flocken, von

*) Chem. Soc. Qu. J. VII, 22.

welchen sich das Präparat nur schwierig reinigen läfst) zusetzt, und die Flüssigkeit heifs filtrirt, wo sich dann beim Abkühlen des Filtrats sechsseitige Tafeln ausscheiden. Zur Beseitigung von Chlorkalium, welches das Präparat verunreinigen kann, wird dasselbe in siedendem Weingeist gelöst und die Lösung in einem heifs gehaltenen Trichter filtrirt; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das neue Salz in hexagonalen Pyramiden. Es ist tief carminroth, und selbst sehr verdünnte Lösungen sind noch deutlich gefärbt; es löst sich bei 60° C. in dem 12 fachen Gewicht Wasser, leichter in siedendem Wasser und noch leichter in Weingeist. Bei Zutritt der Luft erhitzt, entzündet es sich bei mäfsiger Wärme mit blauer schwefeliger Flamme und eigenthümlichem Geruch; bei Rothglühhitze wird es zu Schwefelcyankalium, gasförmigen Producten und reducirtem Platin zersetzt. Es schmeckt ungemein ekelerregend. Mit Eisenchlorid giebt es keine blutrothe Färbung, aber die Mischung wird beim Erhitzen fast schwarz und undurchsichtig von sich ausscheidenden glänzenden Körnchen. Durch Aetzkali wird das rothe Salz zu einer rothen gallertartigen Masse, ohne dafs Ammoniak entwickelt würde, welches aber beim Glühen mit Natronkalk auftritt. Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird es zu Schwefelcyanwasserstoff, Schwefelcyankalium und Zweifach-Schwefelplatin. Auch durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure wird es zersetzt; hinsichtlich der Einwirkung von Salpetersäure vergl. S. 289 f. Das trockne Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet ergab es die Zusammensetzung K, Pt, 3 CyS_2.

	Gefunden			Berechnet	
Kalium	12,73	—	—	K	12,52
Platin	31,64	31,49	31,77	Pt	31,73
Kohlenstoff	11,64	11,78	—	6 C	11,53
Stickstoff	13,54	13,56	13,66	3 N	13,46
Schwefel	30,70	30,96	—	6 S	30,76
					100,00.

Durch Fällen der Lösung des Salzes mittelst Schwefelammonium, Verjagen des Ammoniaks im Wasserbad, Zusatz von Essigsäure, Filtriren und Fällen des Filtrats mit salpetersaurem Silber wurde der Gehalt des Salzes an Schwefelcyan zu 55,90 pC. bestimmt; er berechnet sich zu 55,76 pC. — Die Bildung des Salzes erklärt sich nach dem Schema :

$$KPtCl_6 + 3\ KCyS_2 = KPt3CyS_2 + 3\ KCl.$$

Durch Zersetzung dieses Salzes mit anderen Metallsalzen wurde eine Reihe anderer ähnlicher Verbindungen dargestellt.

Eine Lösung der Kaliumverbindung giebt auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul einen sich gerinnselartig ausscheidenden Niederschlag, welcher zuerst tief orangefarben ist, beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden aber blafs primelgelb wird. Im leeren Raum getrocknet ist er Hg_2, Pt, 3 CyS_2.

	Gefunden	Berechnet	
Quecksilber	—	2 Hg	42,28
Platin	21,04	Pt	20,95
Kohlenstoff	7,68	6 C	7,61
Stickstoff	—	3 N	8,87
Schwefel	—	6 S	20,29
			100,00.

Im Luftbad auf 140 bis 150° erhitzt, schwillt diese Verbindung plötzlich unter Entwickelung eines entzündlichen Gases zu einer baumartigen und metallartig aussehenden Masse an, welche 23,49 pC. Platin ergab und sich bis 250° nicht weiter verändert; unter der Rothglühhitze entwickeln sich Quecksilberdämpfe und Cyangas, und zuletzt fängt (beim Erhitzen an der Luft) die Masse Feuer wie Zunder und läfst einen Rückstand von Platin. Wie die anderen Verbindungen dieser Reihe giebt auch diese Quecksilberverbindung bei trockener Destillation viel Schwefelkohlenstoff und gleichzeitig Stickstoff.

Wird eine schwach saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul einer concentrirten Lösung der Kaliumverbindung zugesetzt, so scheidet sich eine schwarze krystallinische, in Wasser und in Weingeist unlösliche Substanz aus, die unter dem Mikroscop glänzende sechsseitige Gestalten mit abgerundeten Ecken zeigt. Dieselbe wird durch verdünnte Mineralsäuren nicht angegriffen, durch concentrirte Salpetersäure aber unter Bildung von Schwefelsäure gelöst; durch kalte Kalilösung wird dieselbe zu Eisenoxyd, und die überstehende gelbe Flüssigkeit enthält Platin und Schwefelcyan. Die schwarze Eisenverbindung ist Fe, Pt, 3 CyS_2.

	Gefunden			Berechnet	
Eisen	9,35	9,51	8,99	Fe	9,30
Platin	33,29	33,16	—	Pt	32,90
Kohlenstoff	11,85	11,60	—	6 C	11,96
Stickstoff	13,50	13,96	—	3 N	13,95
Schwefel	32,08	—	—	6 S	31,89
					100,00.

Eine ähnlich aussehende Substanz fällt auf Zusatz von Eisenoxydsalzen zu der Kaliumverbindung, doch erst beim Kochen der Mischung, nieder.

Bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Kaliumverbindung scheidet sich ein Niederschlag in Form eines schweren orangegelben Gerinnsels ab, welcher in kochendem Wasser zu einer zähen Masse zusammenbackt, beim Erkalten aber wieder hart wird. Bei gelindem Erwärmen schwillt die trockene Silberverbindung stark an und entzündet sich bei Zutritt der Luft mit blauer Flamme; frisch gefällt ist sie in kalter Ammoniakflüssigkeit löslich, wird aber beim Erhitzen damit zersetzt; durch heifse Kalilösung wird sie zu Schwefelcyankalium, Platinoxyd und Silberoxyd. Sie ist Ag, Pt, 3 CyS_2.

	Gefunden	Berechnet
Silber Platin	54,32	54,33
Kohlenstoff	9,10	9,44
Stickstoff	—	11,12
Schwefel	—	25,11
		100,00.

Diese Silberverbindung bildet mit Schwefelcyankalium eine krystallisirbare Verbindung, welche durch Wasser zu sich ausscheidendem Schwefelcyansilber und der gelöst bleibenden S. 280 f. besprochenen Kaliumverbindung zersetzt wird. Sie detonirt beim Reiben mit chlorsaurem Kali sehr leicht, unter Feuererscheinung.

Bei Mischung concentrirter Lösungen der Kaliumverbindung und von essigsaurem Blei scheidet sich ein Niederschlag in Form hexagonaler goldfarbiger Plättchen ab, welcher in Weingeist löslich, in kaltem Wasser schwerlöslich ist. Wird zur Fällung basisch-essigsaures Blei angewendet, so scheidet sich ein glänzend rother, in Wasser und in Weingeist unlöslicher Niederschlag aus, welcher Pb, Pt, 3 CyS_2 + PbO ist (gefunden 43,46, berechnet 43,36 pC. Blei).

Die der Kaliumverbindung entsprechende Wasserstoffverbindung wird am besten erhalten durch Fällung einer warmen gesättigten Lösung der gelben Bleiverbindung mittelst Schwefelsäure; das rothgefärbte Filtrat verhält sich wie eine Säure, treibt Kohlensäure aus ihren Salzen, löst Zink unter Wasserstoffentwicklung. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad tritt Zersetzung ein und es bleibt eine braune amorphe, viel Platin enthaltende Masse; auch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich die Wasserstoffverbindung in wässeriger und in weingeistiger Lösung, und es gelang nicht, dieselbe in fester Form darzustellen.

Die Bariumverbindung wird erhalten durch Auflösen von 9 Theilen der Kaliumverbindung in der wässerigen Lösung

von 4 Theilen Chlorbarium, Abdampfen bei mäfsiger Wärme und Ausziehen des Rückstands mit heifsem Weingeist. Sie krystallisirt in tief rothen, abgeplatteten Prismen oder breiten Blättern.

Die Ammoniumverbindung wird in der Art erhalten, dafs man 1 Theil trocknen schwefelsauren Ammoniaks einige Minuten lang in einer mäfsig concentrirten Lösung von 3,5 Theilen der Kaliumverbindung kocht; die beim Abkühlen auskrystallisirende Ammoniumverbindung wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist und dann aus heifsem Wasser gereinigt. Sie bildet schöne carmoisinrothe hexagonale Tafeln, welche denen der Kaliumverbindung ähnlich sind; sie erhält sich bei gewöhnlicher Temperatur, aber bei dem Kochen der wässerigen Lösung wird sie zersetzt. Sie ist NH_4, Pt, 3 CyS_2.

	Gefunden		Berechnet	
Platin	34,17		Pt	34,02
Kohlenstoff	12,14	6	C	12,37
Wasserstoff	1,56	4	H	1,38
Stickstoff	—	4	N	19,24
Schwefel	—	6	S	32,99
				100,00.

Die Natriumverbindung wird am besten durch Zersetzung der Bleiverbindung mit schwefelsaurem Natron erhalten; sie krystallisirt leicht in grofsen granatrothen Blättern, welche in Wasser und in Weingeist löslich sind. — Die Kupferverbindung fällt bei der Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und der Kaliumverbindung nieder. Sie zeigt zuerst ziegelrothe Farbe, wird aber bei dem Kochen mit der Flüssigkeit schnell zu einem schwarzen unlöslichen Pulver. Mit Ammoniak bildet sie eine grüne Lösung, aus welcher sie durch Salzsäure wieder mit dunkelbrauner Farbe gefällt wird.

Eine andere Reihe Verbindungen, welche 2 Aeq. Schwefelcyan enthalten, leitet sich von dem Platinchlorür ab. Schwefelcyankalium löst Platinchlorür unter Wärmeentwicklung auf; es entsteht eine rothe Flüssigkeit, welche vorsichtig eingedampft Krystalle giebt. Besser wird die neue Verbindung dargestellt durch allmäliges Eintragen von 1 Theil Kaliumplatinchlorür in eine mäfsig erwärmte concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium, wo sich dann bei dem Abkühlen kleine Nadeln der Kaliumverbindung abscheiden. Diese Kaliumverbindung wird durch Umkrystallisiren aus starkem Weingeist (man läfst die Lösung zweckmäfsig freiwillig verdunsten) und dann aus Wasser gereinigt. Sie bildet rothe sternförmig vereinigte Krystallgruppen, die unter dem Mikroscop sechsseitige Prismen zeigen, löst sich bei 15°,5 in dem 2½ fachen Gewicht Wasser, in weniger heifsem Wasser zu orangerother Lösung, und ist sehr leichtlöslich in warmem Weingeist. Sie ist nicht zerfliefslich und scheint getrocknet bei 100° nicht verändert zu werden. Die über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknete Verbindung ergab die Zusammensetzung K, Pt, 2 CyS_2.

	Gefunden		Berechnet
Kalium	15,27	K	15,38
Platin	38,78	Pt	38,98
Kohlenstoff	9,34	4 C	9,44
Stickstoff	10,66	2 N	11,02
Schwefel	25,44	4 S	25,18
			100,00.

Diese Verbindung fällt Silbersalze blafsgelb, Kupfersalze schwarz mit einem Stich ins Purpurfarbene; sie giebt mit salpeters. Quecksilberoxydul, salpeters. Blei und schwefels. Eisenoxydul keine Fällung; mit basisch-essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen in Essigsäure und anderen Säuren leicht löslichen gelben Niederschlag.

Die entsprechende Silberverbindung scheidet sich als ein dem Schwefelcyansilber ähnliches Gerinnsel aus; sie löst sich unter Zersetzung theilweise in Ammoniak; sie löst sich in wässerigem Schwefelcyankalium, und diese Lösung scheint beim Verdünnen mit Wasser zersetzt zu werden. Ihre Zusammensetzung ist Ag, Pt, 2 CyS_2.

	Gefunden	Berechnet
Silber, Platin	63,98	64,08
Kohlenstoff	6,89 6,98	7,45
Stickstoff	8,53	8,66
Schwefel	19,38 19,41	19,81
		100,00.

Die entsprechende Wasserstoffverbindung wird am besten dargestellt durch vorsichtige Zerlegung der Barytverbindung mittelst Schwefelsäure; in wässeriger Lösung zersetzt sie sich beim Abdampfen, selbst im luftleeren Raum, unter Oxydation des Schwefels auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser und Bildung eines rothen oder gelben Niederschlags.

Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelcyanverbindungen des Platins. — Wird kohlensaures Ammoniak einer kalten gesättigten Lösung der Verbindung K, Pt, 3 CyS_2 zugesetzt, so wird die Farbe der Flüssigkeit bald blafsgelb, Aufbrausen tritt ein, und nach einigen Stunden zeigt sich eine Ausscheidung von gelben Nadeln. Dasselbe erfolgt schneller bei Anwendung von Aetzammoniak, welches aber verdünnt seyn mufs, weil sonst ein unlöslicher gelber Körper das Product verunreinigt. Die nadelförmigen Krystalle können mit kaltem Wasser gewaschen und aus warmem Weingeist umkrystallisirt werden. Sie zeigen unter dem Mikroscop rhombische Prismen. Trocken erhitzt geben sie freies Ammoniak, Blausäure und bei Zutritt der Luft schweflige Säure und me-

tallisches Platin; Bildung von Schwefelkohlenstoff war dabei nicht zu bemerken. Ihre Zusammensetzung (nach dem Trocknen im leeren Raum) ergab sich $PtC_2H_3N_2S_2$, und Buckton betrachtet diese Verbindung als Schwefelcyan-Platosammonium NH_3Pt, CyS_2.

	Gefunden		Berechnet
Platin	56,74	Pt	56,89
Kohlenstoff	6,69	2 C	6,89
Wasserstoff	1,81	3 H	1,74
Stickstoff	15,89	2 N	16,09
Schwefel	18,55	2 S	18,39
			100,00.

Die nach der Ausscheidung dieser Verbindung von ihr getrennte Flüssigkeit enthält schwefelsaures Kali, Schwefelcyankalium und Schwefelcyanammonium, und Cyanammonium. Buckton versinnlicht ihre Bildung durch das Schema:

$$6\,(K, Pt, 3\,CyS_2) + 8\,NH_4O = 6\,(PtC_2H_3N_2S_2) + 2\,(KSO_4) + 4\,(KCyS_2) + 2\,(NH_4CyS_2) + 5\,(HCyS_2) + HCy.$$

Dieselbe Verbindung bildet sich auch in gleicher Weise, wenn K, Pt, 2 CyS_2 an der Stelle von K, Pt, 3 CyS_2 angewendet wird (die so erhaltenen Nadeln ergaben 56,68 pC. Platin); doch ist alsdann in der Flüssigkeit kein schwefelsaures Salz enthalten und der Procefs geht nach Buckton vor sich gemäfs dem Schema:

$$K, Pt, 2\,CyS_2 + NH_4O = PtC_2H_3N_2S_2 + KCyS_2 + HO.$$

Dafs die nadelförmige Verbindung wirklich Schwefelcyan-Platosammonium ist, erwies Buckton in der Art, dafs er dieselbe durch Mischung von 1,6 Theilen Chlor-Platosammonium mit der wässerigen Lösung von 1 Theil geschmolzenem Schwefelcyankalium, Erhitzen bis fast zum Siedepunkt, Schütteln der Flüssigkeit mit einem gleichen Volum heifsen Weingeists, heifs Filtriren und Krystallisirenlassen des Filtrats darstellte, wo sich strohgelbe Nadeln jener Ver-

bindung abschieden, in welchen 56,69 pC. Platin gefunden wurden.

Schwefelcyan-Platosammonium schmilzt bei 100 bis 110° zu einem granatrothen Syrup, der beim Erkalten fest wird. Es wird durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure nicht angegriffen. Die wässerige Lösung verändert nicht die Kupfer-, Blei- oder Quecksilbersalze, giebt aber mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silber einen voluminösen gelben Niederschlag, welcher viel Platin enthält. Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung wird Ammoniak frei, und ein gelber unlöslicher Niederschlag scheidet sich aus. Aetzkali scheint in ähnlicher Weise zu wirken.

Buckton macht noch darauf aufmerksam, dafs die procentische Zusammensetzung des Schwefelcyan-Platosammoniums auch der einer Verbindung von Diplatosammonium mit Pt, 2 CyS_2 entspricht ($2\,[NH_3Pt, CyS_2] = PtH_6N_2, Pt\,2\,CyS_2$). Letztere Verbindung, durch Zersetzung von Chlor-Diplatosammonium mit einem löslichen Salz aus der Reihe Verbindungen, welche Pt, 2 CyS_2 enthalten (S. 286), dargestellt, ist aber ein voluminöser fleischfarbiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und in Weingeist, löslich in verdünnter Salzsäure; auf Platinblech erhitzt entwickelt sie Ammoniakgas, schmilzt zu einer schwarzen blasigen Masse, und verbrennt dann wie Zunder zu schwammigem Platin; ihre Zusammensetzung ist PtH_6N_2, $Pt\,2\,CyS_2$.

	Gefunden	Berechnet
Platin	56,94	56,90
Kohlenstoff	6,65	6,90
Wasserstoff	1,89	1,72
Stickstoff	—	16,09
Schwefel	18,62	18,39
		100,00.

Einwirkung von Chlorgas und Salpetersäure auf die Schwefelcyanverbindungen des Platins. — Durch Einwirkung

warmer concentrirter Salpetersäure auf die Verbindungen K, Pt, 3 CyS_2 oder K, Pt, 2 CyS_2 entsteht derselbe rothe oder braune unlösliche Körper, der sich auch beim Abdampfen der wässerigen Lösungen von H, Pt, 3 CyS_2 (S. 284) oder H, Pt, 2 CyS_2 (S. 287) bildete. Derselbe Körper entsteht auch bei Einwirkung von Chlorgas auf eine warme wässerige Lösung von K, Pt, 3 CyS_2, unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure, welche durch Abdunsten und durch Auswaschen mit heifsem Wasser nach dem Neutralisiren entfernt werden können. Während des Abdampfens tritt auch der Geruch nach Blausäure auf. Der unlösliche Körper ist glänzend roth bis schmutzig braun und scheint Platinschwefelcyanür zu seyn; die Zusammensetzung ergab sich, nach dem Abzug von 0,2 bis 0,4 pC. darin gefundenem Wasserstoff als Wasser:

	Gefunden		Berechnet	
Platin	62,27	62,02	Pt	63,05
Kohlenstoff	8,53	8,72	2 C	7,64
Stickstoff	9,92		N	8,93
Schwefel	18,77		2 S	20,38
				100,00.

Hiernach erklärt Buckton die Zersetzung durch Chlor nach dem Schema: K, Pt, 3 CyS_2 + 11 Cl + 16 HO = Pt, CyS_2 + $\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$ 2 SO_4 + 2 HSO_4 + 11 HCl + 2 HCy.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure

hat Heintz*) Versuche angestellt. Nach früheren Beobachtungen tritt dabei Erniedrigung des Schmelzpunktes ein, und man schlofs auf die Bildung von Margarinsäure, welche letz-

*) Pogg. Ann. XCIII, 443.

tere Säure nach Heintz nur eine Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure ist. Heintz fand auch, dafs bei dem Kochen der Stearinsäure mit Salpetersäure der Schmelzpunkt der ersteren allmälig bis 60° und selbst noch unter 60° sinkt, welche Temperatur als der Schmelzpunkt der Margarinsäure betrachtet worden war. Löst man aber diese Säure nur einmal selbst in nur wenig warmem Alkohol auf und preſst die beim Erkalten sich in schönen grofsen Blättern abscheidende Säure stark aus, so hat sie den ursprünglichen Schmelzpunkt der Stearinsäure von 69° wieder erlangt. Die Säure mit niedrigerem Schmelzpunkt ist fast reine Stearinsäure, nur verunreinigt durch eine kleine Menge einer oder mehrerer sehr leicht flüssiger und in Alkohol sehr leicht löslicher Säuren, welche ihr den Geruch nach den flüchtigen Säuren der Fettsäurereihe ertheilen. Heintz betrachtet es als dargethan, dafs durch Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure keineswegs eine besondere Säure, die Margarinsäure, aber auch nicht Palmitinsäure entstehe.

Ueber den Wallrath

hat Heintz *) neue Untersuchungen angestellt und seine früheren Angaben **) ergänzt und berichtigt.

Er findet jetzt, wo er eine gröfsere Menge der aus dem Wallrath bei der Verseifung entstehenden Säuren untersuchte und durch fractionirte Fällung und Umkrystallisiren zu trennen suchte, dafs auch der Wallrath nur Säuren von der allgemeinen Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$ giebt, nämlich Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$, Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ und Laurostearinsäure $C_{24}H_{24}O_4$. Die früher angenommenen Säuren Cetin-

*) Pogg. Ann. XCII, 429. 588.

**) Diese Annalen LXXXIV, 305.

säure $C_{30}H_{30}O_4$ und Cocinsäure $C_{26}H_{26}O_4$ waren Gemische von mindestens zwei der fetten Säuren des Wallraths gewesen. Die Myristinsäure und die Laurostearinsäure nebst ihren Salzen hat Heintz genauer untersucht.

Die *Myristinsäure* gleicht im Aussehen der Palmitinsäure. Sie schmilzt bei 53°,8 und erstarrt nach dem Schmelzen schuppig krystallinisch. In Alkohol löst sie sich etwas leichter als die Palmitinsäure und scheidet sich aus der hinreichend aber nicht allzu stark concentrirten Lösung in perlmutterartig glänzenden Blättchen zum Theil wieder ab. Sie ist $C_{28}H_{28}O_4$.

Die Aethylverbindung entsteht sehr leicht beim Einleiten von trockenem salzsaurem Gas in eine siedendheifse Lösung der Säure in absolutem Alkohol, und scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten des Alkohols als Flüssigkeit ab. Nach dem Reinigen durch Lösen in wenig warmem Alkohol und Ausscheiden durch Abkühlen krystallisirt die Aethylverbindung bei stärkerem Erkalten in schönen grofsen harten, leicht zu farbloser Flüssigkeit schmelzbaren Krystallen von der Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_4$.

	Myristinsäure.				Myristins. Aethyl.			
	Berechnet		Gefunden		Berechnet		Gefunden	
28 C	73,68		73,38	73,30	32 C	75,00	74,85	74,80
28 H	12,28		12,28	12,26	32 H	12,50	12,52	12,49
4 O	14,04		14,34	14,44	4 O	12,50	12,63	12,71
	100,00		100,00	100,00		100,00	100,00	100,00

Verschiedene Salze der Myristinsäure bereitete Heintz nach den Verfahrungsweisen, wie er sie früher bei der Darstellung der Salze der Stearinsäure*) und der Palmitinsäure**) angewendet hatte. Aus dem in etwas verdünntem Alkohol gelösten Natronsalz wurden durch Zersetzung mittelst salpetersauren Silberoxyds, salpetersauren Bleioxyds und

*) Diese Annalen LXXXIV, 299.

**) Daselbst LXXXVIII, 297.

schwefelsauren Kupferoxyds das Silber-, Blei- und Kupfersalz dargestellt und durch Waschen mit Weingeist und dann mit Wasser gereinigt. Das Silbersalz ist ein schneeweifses, sich am Licht nur sehr wenig graulich färbendes, voluminöses unkrystallinisches Pulver, welches an der Luft wasserfrei wird, bei 100° sich noch nicht, bei stärkerer Hitze aber schon vor dem Schmelzen zersetzt. Das Bleisalz ist ein schneeweifses lockeres unkrystallinisches Pulver, welches zwischen 110 und 120° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten zu einer weifsen undurchsichtigen unkrystallinischen Masse gesteht. Das Kupfersalz ist ein bläulichgrünes, sehr lockeres und voluminöses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich etwas über 100° dunkler blaugrün färbt und ohne eigentlich zu schmelzen zusammensintert. — Das Barytsalz wurde durch Mischen der heifsen alkoholischen Lösung der Myristinsäure mit heifser concentrirter wässeriger Lösung von essigsaurem Baryt und Abkühlen der Mischung niedergeschlagen, und mit verdünntem Alkohol und dann mit heifsem Wasser ausgewaschen. Es ist ein weifses, perlmutterartig glänzendes, sehr leichtes, aus mikroscopischen Blättchen zusammengesetztes Pulver, welches bei dem Erhitzen vor dem Schmelzen zersetzt wird. — Das Magnesiasalz wurde durch Mischung der mit überschüssigem Ammoniak und wässeriger Chlorammoniumlösung versetzten alkoholischen Lösung der Myristinsäure mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia und Waschen des Niederschlags mit Wasser bereitet. Es ist ein lockeres, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches über 100° erhitzt allmälig zusammensintert und bei 140° zu einer durchsichtigen aber nicht flüssigen Masse wird; noch vor dem eigentlichen Zusammenfliefsen wird es zersetzt. Es scheint lufttrocken 3 Aeq. Wasser zu enthalten (berechnet 10,15 pC.; Trockenverlust bei 140° 9,58 und 9,49 pC. gefunden).

Silbersalz

		berechnet		gefunden	
28	C	50,15	—	49,82	
27	H	8,06	—	8,03	
4	O	9,55	—	9,93	
1	Ag	32,24	32,21	32,22	
		100,00		100,00	

Bleisalz

		berechnet		gefunden	
28	C	50,82	—	50,65	
27	H	8,16	—	8,16	
4	O	9,68	—	9,95	
1	Pb	31,34	31,30	31,24	
		100,00		100,00	

Kupfersalz

		berechnet		gefunden	
28	C	64,97	—	64,65	64,93
27	H	10,44	—	10,43	10,49
3	O	9,28	—	9,42	9,17
1	CuO	15,31	15,24	15,50	15,41
		100,00		100,00	100,00

Barytsalz

		berechnet		gefunden	
28	C	56,85	—	56,92	
27	H	9,14	—	9,10	
3	O	8,12	—	8,40	
1	BaO	25,89	25,72	25,58	
		100,00		100,00	

Magnesiasalz

		berechnet			gefunden
28	C	70,29	—	—	69,86
27	H	11,30	—	—	11,27
3	O	10,04	—	—	10,52
1	MgO	8,37	8,26	8,48	8,35
		100,00			100,00

Die *Laurostearinsäure* ist eine feste, fast durchscheinende, schuppig krystallinische, bei 43°,6 schmelzende Substanz, welche auch aus der Lösung in starkem Alkohol bei 0° herauskrystallisiren kann. Ihre Zusammensetzung ist $C_{24}H_{24}O_4$. — Das Silbersalz ist schneeweifs, aus mikroscopischen Nadeln bestehend, färbt sich am Licht kaum merklich grau, und zersetzt sich beim Erhitzen vor dem Schmelzen. Das Bleisalz ist ein schneeweifses, sehr lockeres, unkrystallinisches, bei 110 bis 120° schmelzendes Pulver; nach dem Schmelzen erstarrt es zu einer opaken unkrystallinischen Masse. — Das Barytsalz ist ein feines weifses leichtes perlmutterglänzendes, aus mi-

kroscopischen Blättchen bestehendes Pulver, welches bei dem Erhitzen vor dem Schmelzen sich zersetzt.

Laurostearinsäure	berechnet	gefunden	
24 C	72,00	71,98	71,84
24 H	12,00	12,03	11,94
4 O	16,00	15,99	16,22
	100,00	100,00	100,00

Silbersalz	berechnet		gefunden	
24 C	46,91	—	—	46,69
23 H	7,49	—	7,47	7,49
4 O	10,42	—	—	10,55
1 Ag	35,18	35,14	35,29	35,27
	100,00			100,00

Bleisalz	berechnet		gefunden
24 C	47,59	—	47,03
23 H	7,60	—	7,59
4 O	10,57	—	10,79
1 Pb	34,24	34,40	34,59
	100,00		100,00

Barytsalz	berechnet		gefunden
24 C	53,83	—	53,65
23 H	8,60	—	8,60
3 O	8,97	—	9,54
1 BaO	28,60	28,52	28,21
	100,00		100,00

Heintz hatte bei der Untersuchung der Säuren aus dem Wallrath Säureportionen erhalten, welche weit unter dem Schmelzpunkt der am niedrigsten schmelzenden reinen Säure, der Laurostearinsäure (Schmelzpunkt 43°,6) schmolzen. Er bestätigte, dafs Mischungen fetter Säuren bei niedrigeren Temperaturen schmelzen können, als der leichtflüssigere unter den Bestandtheilen. Folgende Tabelle enthält die Resultate seiner Versuche über die Schmelzpunkte und die Art des Erstarrens von Mischungen zweier Säuren.

Ein Gemisch von :

Stearinsäure	Palmitinsäure	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens
100 Th.	0 Th.	69°,2 C.	—	schuppig krystallinisch
90	10	67 ,2	62°,5	do.
80	20	65 ,3	60 ,3	fein nadelig krystallinisch
70	30	62 ,9	59 ,3	do.
60	40	60 ,3	56 ,5	unkrystallinisch, höckerig
50	50	56 ,6	55	grofsblättrig krystallinisch
40	60	56 ,3	54 ,5	do.
35	65	55 ,6	54 ,3	unkrystallinisch, wellig, glänzend
32,5	67,5	55 ,2	54	do.
30	70	55 ,1	54	unkrystallinisch, wellig, glanzlos
20	80	57 ,5	53 ,8	sehr undeutlich nadelig
10	90	60 ,1	54 ,5	schön nadelig krystallinisch
0	100	62	—	schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von:

Palmitinsäure	Myristinsäure.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens
100 Th.	0 Th.	62° C.	—	schuppig krystallinisch
95	5	61,1	58° C.	do.
90	10	60,1	55,7	do.
80	20	58	53,5	schuppig, aber auch sehr undeutlich nadelig
70	30	54,9	51,3	äufserst fein nadelig
60	40	51,5	49,5	unkrystallinisch, höckerig
50	50	47,8	45,3	grofsblättrig krystallinisch
40	60	47	43,7	undeutlich blättrig
35	65	46,5	—	unkrystallinisch, opak
32,5	67,5	46,2	44	do.
30	70	46,2	43,7	do.
20	80	49,5	41,3	unkrystallinisch
10	90	51,8	45,3	in langen Nadeln
0	100	53,8	—	schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von:

Myristinsäure	Laurostearinsäure	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens
100 Th.	0 Th.	53°,8 C.	—	schuppig krystallinisch
90	10	51,8	47°,3 C.	do.
80	20	49,6	44,5	äufserst fein krystallinisch, doch weder erkennbare Nadeln noch Schuppen
70	30	46,7	39	do.
60	40	43	39	unkrystallinisch, einzelne glänzende Stellen werden sichtbar
50	50	37,4	35,7	grofsblättrig krystallinisch
40	60	36,7	33,5	unkrystallinisch, einzelne glänzende Stellen werden sichtbar
30	70	35,1	32,3	unkrystallinisch wellig
20	80	38,5	33	do.
10	90	41,3	36	nadelig krystallinisch
0	100	43,6	—	schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von:

Stearinsäure	Myristinsäure	schmilzt bei	Art des Erstarrens
0 Th.	100 Th.	53°,8 C.	
10	90	51,7	unkrystallinisch, opak
20	80	47,8	undeutlich krystallinisch
30	70	48,2	blättrig krystallinisch
40	60	50,4	schön grofs-blättrig krystallinisch
50	50	54,5	unkrystallinisch, opak
60	40	59,8	beginnende schuppige Krystallisation, keine Spur deutlicher Nadeln oder Blätter
70	30	62,8	deutlichere schuppige Krystallisation ohne Nadel- oder Blätterform
80	20	65	noch deutlicher schuppig krystallinisch
90	10	67,1	deutlich schuppig krystallinisch
100	0	69,2	schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von:

Palmitinsäure	Laurostearinsäure	schmilzt bei	Art des Erstarrens
0 Th.	100 Th.	43°,6 C.	
10	90	41 ,5	unkrystallinisch
20	80	37 ,1	fein krystallinisch, undeutlich
30	70	38 ,3	klein-blättrig krystallinisch
40	60	40 ,	schön grofs-blättrig krystallinisch
50	50	47	fast ganz unkrystallinisch und opak
60	40	51 ,2	körnig, undeutlich schuppig krystallinisch
70	30	54 ,5	deutlicher schuppig krystallinisch
80	20	57 ,4	noch deutlicher schuppig krystallinisch
90	10	59 ,8	deutlich schuppig krystallinisch
100	0	62	schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von:

Stearinsäure	Laurostearinsäure	schmilzt bei	Art des Erstarrens
0 Th.	100 Th.	43°6, C.	
10	90	41 5,	unkrystallinisch
20	80	38 5,	unkrystallinisch, warzenförmig
30	70	43 ,4	auf der Oberfläche bildeten sich glänzende Flächen kleiner Krystalle
40	60	50 ,8	unkrystallinisch, warzig
50	50	55 ,8	fast unkrystallinisch, schwach körnig
60	40	59 ,0	deutlicher körnig, beginnende schuppige Krystallisation
70	30	62 ,0	etwas deutlicher körnig schuppig
80	20	64 ,7	deutlich schuppig krystallinisch
90	10	67 ,0	do.
100	0	69 ,2	do.

Eine noch stärkere Erniedrigung des Schmelzpunktes kann eintreten bei Mischungen von drei Säuren. Von dem Gemisch von Myristinsäure und Palmitinsäure, dessen Schmelzpunkt bei 46°,2 C. lag, wurden 20 Theile gemischt mit

Stearinsäure.	Schmelzpunkt.	Art des Erstarrens.
1 Th.	45°,2 C.	unkrystallinisch
2 „	44 ,5 „	do.
3 „	44 „	do.
4 „	43 ,8 „	do.
5 „	44 ,6 „	do.
6 „	45 ,4 „	do.
7 „	46 „	do.
8 „	46 ,5 „	do.

Von dem Gemisch von Myristinsäure und Laurostearinsäure, dessen Schmelzqunkt bei 35°,1 C. lag, wurden 20 Theile gemischt mit

Palmitinsäure.	Schmelzpunkt.	Art des Erstarrens.
1 Th.	33°,9 C.	unkrystallinisch
2 „	33 ,1 „	do.
3 „	32 ,2 „	do.
4 „	32 ,7 „	do.
5 „	33 ,7 „	do.
6 „	34 ,6 „	do.
7 „	35 ,3 „	do.
8 „	36 „	do.
9 „	37 ,3 „	undeutl. feinnadelig
10 „	38 ,8 „	feinnadelig

Mit Zuziehung dieser Resultate über die Schmelzpunkte von Mischungen fetter Säuren discutirt Heintz die Angaben über Säuren von anderer Zusammensetzung als $C_{4n}H_{4n}O_4$, welche sich bei der Verseifung vom Fetten bilden sollen; er betrachtet diese als Mischungen.

Heintz suchte den bei seiner früheren Untersuchung des Wallraths *) erhaltenen leicht schmelzbaren Körper, welchen er damals als $C_{16}H_{16}O_2$ betrachtete, genauer kennen zu lernen. Er erhielt indefs aus dem ihm zu Gebote stehenden rohen Aethal nur so geringe Mengen desselben, dafs er diese Substanz nicht rein darstellen konnte. In dem noch mit Aethal verunreinigten Körper wurden 77,79 und 77,89 pC. Kohlenstoff und 13,37 und 13,33 pC. Wasserstoff gefunden. Heintz leitet hieraus eine Bestätigung seines frühern Resultats ab, dafs dieser indifferente Körper nicht in die Reihe der Alkohole gehört, sondern gleichviel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

*) Diese Annalen LXXXIV, 305.

Heintz hat ferner die bei der Verseifung des Wallraths sich bildenden neutralen Producte untersucht *). Schon früher **) hatte er darin neben dem eigentlichen Aethal $C_{32}H_{34}O_2$ eine analoge, als Stethal bezeichnete Substanz $C_{36}H_{38}O_2$ unterschieden. Er suchte jetzt die in dem rohen Aethal enthaltenen alkoholartigen Körper, welche sich durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen und rein darstellen lassen, in der Art zu erkennen, dafs er sie durch Einwirkung von Kali-Kalk in die entsprechenden Säuren verwandelte und diese durch fractionirte Fällung und Umkrystallisiren von einander zu scheiden versuchte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des rohen Aethals und Abscheiden des gelöst Bleibenden durch Verdampfen eines Theils des Alkohols stellte Heintz ein an den löslicheren Portionen des rohen Aethals reicheres Product dar, befreite dasselbe durch wiederholtes Behandeln mit alkoholischer Kalilösung und nachherigen Zusatz von Wasser von etwa beigemischten fetten Säuren, und erhitzte dann die so erhaltene Masse mit Kali-Kalk innig gemengt auf 275 bis 280°, so lange Wasserstoffentwicklung bemerkbar war. Aus der gebildeten Salzmasse schied er die Säuren ab und erkannte diese als Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$, Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ und Laurostearinsäure $C_{24}H_{24}O_4$. Hieraus schliefst er, dafs bei der Verseifung des Wallraths sich vier diesen Säuren entsprechende Alkohole bilden, *Stethal* $C_{36}H_{38}O_2$, *Aethal* $C_{32}H_{34}O_2$, *Methal* $C_{28}H_{30}O_2$ und *Lethal* $C_{24}H_{26}O_2$.

---

*) Pogg. Ann. XCIII, 519.

**) Diese Annalen LXXXIV, 306 f.

Ueber den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des reinen Stearins.

Heintz hatte 1849 gefunden, dafs das durch wiederholtes Umkrystallisiren von Hammeltalg aus Aether dargestellte Stearin in dünnen Blättchen bei 51 bis 52° durchsichtig wird, bei höherer Temperatur aber wieder undurchsichtig wird und bei 62 bis 62°,3 unter nochmaligem Durchsichtigwerden schmilzt; er hatte damals geglaubt, das vorübergehende Durchsichtigwerden bei 51 bis 52° habe ohne gleichzeitiges Schmelzen statt. Heintz hat jetzt*) diesen Gegenstand in Folge von Duffy's Beobachtungen **), wonach bei 51 bis 53° wirklich eine vorübergehende Schmelzung des Stearins stattfindet, wieder aufgenommen, und bei Anwendung hinlänglich dünner Blättchen Stearin dieses bestätigt gefunden. Heintz hielt es für möglich, das Statthaben mehrerer Schmelzpunkte bei dem Stearin — vorübergehendes Schmelzen bei einer niedrigeren und dann dauerndes Schmelzen bei einer höheren Temperatur — könne auf einer Beimischung anderer Fette im Stearin beruhen, und er untersuchte defshalb, ob dieselbe Erscheinung auch bei reinem Stearin statthabe. Aus den natürlichen Fetten liefs sich dieses nicht gewinnen, sofern die nach noch so häufigem Umkrystallisiren des Stearins daraus dargestellte Säure einen niedrigeren Schmelzpunkt als den der reinen Stearinsäure zeigte. Er suchte deshalb das Stearin nach Berthelot's ***) Verfahren künstlich darzustellen, indem er gleiche Theile reiner Stearinsäure und Glycerins in eine Glasröhre (die vorher mit Kohlensäure gefüllt worden

*) Pogg. Ann. XCIII, 431.

**) Diese Annalen LXXXIV, 291.

***) Diese Annalen LXXXVIII, 305 f.

war) eingeschmolzen während mehr als 20 Stunden auf 200° erhitzte, nachher die gebildete fette Substanz mit Aether und etwas Aetzkalk behandelte, um die unverändert gebliebene Stearinsäure zu beseitigen, und nun das gebildete Fett mit kochendem Aether auszog. Es schien sich hauptsächlich Monostearin gebildet zu haben. Das Product wurde mit vieler überschüssiger Stearinsäure gemischt in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr eingeschmolzen 8 Stunden lang auf 270° erhitzt, und die Masse dann wie eben angegeben behandelt. Das künstlich dargestellte Stearin zeigte, auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether, gleichfalls zwei Schmelzpunkte, vorübergehendes Schmelzen bei 55° und dauerndes bei 71°,6.

Durch Verseifung dieses künstlich dargestellten Stearins erhielt Heintz 95,50 pC. Stearinsäure und 10,22 pC. Glycerin; letzteres durfte nur im luftverdünnten Raum getrocknet werden, da es sich ergab, dafs das Glycerin bei 100 bis 110° langsam verdunste. Heintz giebt hiernach dem reinen Stearin die Formel $2\,C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O$, $C_{36}H_{32}O_3$, nach welcher sich bei der Verseifung desselben 95,73 pC. $C_{36}H_{36}O_4$ und 10,34 pC. $C_6H_8O_6$ bilden müfsten.

Ueber die Verbindungen des Glycerins mit den Säuren.

Berthelot hat seine schon früher*) begonnenen Untersuchungen über die Verbindungen des Glycerins mit Säuren weiter fortgesetzt**), neue Verbindungen dieser Art dargestellt, und für einzelne derselben die früher von ihm dafür

*) Diese Annalen LXXXVIII, 304.

**) Compt. rend. XXXVIII, 668; ausführlicher (zusammen mit den früheren Resultaten) Ann. chim. phys. [3] XLI, 216.

angenommenen Formeln berichtigt. Die Darstellungsmethode war auch bei diesen neueren Versuchen die früher beschriebene.

Triolein $C_{114}H_{104}O_{12} = 3\ C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6$ HO ist eine neutrale Flüssigkeit. Durch Behandlung mit Bleioxyd bei 100° wird es langsam und schwierig zu Oelsäure und Glycerin zerlegt. Es ist identisch mit dem natürlich vorkommenden Oleïn. — *Trivalerin* $C_{36}H_{32}O_{12} = 3\ C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 6$ HO ist eine neutrale ölartige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, zerlegbar zu Glycerin und Valeriansäure. — *Tributyrin* $C_{30}H_{26}O_{12} = 3\ C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 6$ HO ist eine neutrale, ölartige, riechende Flüssigkeit von 1,056 spec. Gewicht. — *Tribenzoycin* $C_{48}H_{20}O_{12} = 3\,C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 - 6$ HO ist eine neutrale Substanz, welche gereinigt in weifsen Nadeln krystallisirt. — *Triacetin* $C_{18}H_{14}O_{12} = 3\,C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6$ HO ist eine neutrale, riechende Flüssigkeit von 1,174 spec. Gewicht, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in verdünntem Alkohol. Die Analyse ergab 49,9 pC. Kohlenstoff und 6,8 pC. Wasserstoff; nach der Formel berechnen sich 49,6 pC. Kohlenstoff und 6,4 pC. Wasserstoff. Das Triacetin wird durch Verseifung zu Essigsäure und Glycerin; 100 Theile desselben ergaben hierbei 80,6 Essigsäure und 43,1 Glycerin, während sich nach der obigen Formel 82,6 Essigsäure und 42,2 Glycerin berechnen. Berthelot hält es der Analogie nach für wahrscheinlich, dafs auch die von ihm früher als Tetrastearin, Tetramargarin und Tetrapalmitin bezeichneten und als identisch mit dem natürlich vorkommenden Stearin, Margarin und Palmitin betrachteten Verbindungen richtiger als *Tristearin* ($C_{114}H_{110}O_{12} = 3\ C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6$ HO), *Trimargarin* und *Tripalmitin* anzusehen seyen.

Berthelot hat ferner *Dichlorhydrin* $C_6H_8Cl_2O_2 = 2$ ClH $+ C_6H_8O_6 - 4$ HO dargestellt; es ist ein neutrales farbloses

Oel von starkem ätherartigem Geruch und 1,37 spec. Gewicht, unlöslich in Wasser; durch Kali wird es langsam unter Bildung von Salzsäure und Glycerin zersetzt. Nach seinen neueren Untersuchungen ist der früher als Acetidin bezeichnete Körper *Diacetin* $C_{14}H_{12}O_{10} = 2\,C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$, und der als Butyridin bezeichnete *Dibutyrin*.

Die von Glycerin und verschiedenen Säuren unter Mitwirkung der Chlorwasserstoffsäure gebildeten Verbindungen hält Berthelot nach den damit angestellten Analysen, ihren Eigenschaften und den verhältnifsmäfsig niedrigen Temperaturen, bei welchen sie überdestilliren, nicht für Mischungen einfacherer Verbindungen, sondern für homogene Substanzen von complicirter aber bestimmter Zusammensetzung, in welchen das Glycerin zugleich mit Chlorwasserstoff und der anderen Säure verbunden ist. Die eine dieser Verbindungen, das *Benzochlorhydrin*, entspricht nach seinen Analysen der Formel $C_{20}H_{12}ClO_6 = C_{14}H_6O_4 + HCl + C_6H_8O_6 - 4\,HO$.

Wird Oxalsäure mit Glycerin auf 100° erhitzt, so zerlegt sich die erstere zu reiner Kohlensäure, welche sich entwickelt, und zu Ameisensäure, welche bei dem Glycerin zurückbleibt, ohne jedoch mit demselben eine Verbindung einzugehen. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Glycerin geht diese Zerlegung ($C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2H_2O_4$) in 27 Stunden vollständig vor sich.

Berthelot stellte noch mit Glycerin eine den s. g. gemischten Aetherarten ähnliche Verbindung dar. Das *Diäthylin*, $C_{14}H_{10}O_6 = 2\,C_4H_5Br + C_6H_8O_6 - 2\,BrH$, entsteht bei 60 stündigem Erhitzen von Glycerin, Bromäthyl und überschüssigem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Die nach Beendigung des Versuchs in den Röhren enthaltene Flüssigkeit bildet zwei Schichten; man unterwirft die obere der Destillation, wo bei 191° das Diäthylin überdestillirt. Es ist ein farbloses, ziemlich leicht bewegliches Oel von schwach

ätherartigem, etwas an Pfeffer erinnerndem Geruch und 0,92 spec. Gewicht; es löst sich nicht oder nur wenig in Wasser. Läfst man einige Tropfen Diäthylin auf glühenden Kalk fallen, so scheint sich Acroleïn zu bilden; wird es mit einer Mischung von Schwefelsäure und Buttersäure destillirt, so bildet sich buttersaures Aethyl.

Berthelot bespricht noch die Eigenschaften der Verbindungen des Glycerins mit Säuren im Allgemeinen, namentlich die Analogieen derselben mit den Aetherarten. Als einen characteristischen Unterschied jener Verbindungen und der Aetherarten hebt er hervor, dafs das Glycerin mit derselben Säure in verschiedenen Verhältnissen mehrere neutrale Verbindungen bilden kann. Die neutralen Glycerinverbindungen zerfallen in drei Klassen, je nach der sich mit 1 Aeq. Glycerin vereinigenden Menge Säure und der dabei eliminirt werdenden Menge Wasser. Beispiele solcher Verbindungen sind

Für die erste Klasse, wo sich 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Glycerin unter Elimination von 2 Aeq. Wasser verbinden:

Monostearin $C_{42}H_{42}O_8 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$

Monochlorhydrin $C_6H_7ClO_4 = ClH + C_6H_8O_6 - 2\,HO$

Für die zweite Klasse, wo sich 2 Aeq. Säure und 1 Aeq. Glycerin unter Ausscheidung von 2 oder 4 Aeq. Wasser*) vereinigen:

Distearin $C_{78}H_{78}O_{12} = 2\,C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$

Dibutyrin $C_{22}H_{22}O_{12} = 2\,C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2\,HO$

Diacetin $C_{14}H_{12}O_{10} = 2\,C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4\,HO$

Benzochlorhydrin $C_{20}H_{11}ClO_6 = C_{14}H_6O_4 + ClH + C_6H_8O_6 - 4\,HO$

Diäthylin $C_{14}H_6O_6 = 2\,C_4H_6O_2 + C_6H_8O_6 - 4\,HO$

Dichlorhydrin $C_6H_6Cl_2O_2 = 2\,ClH + C_6H_8O_6 - 4\,HO$

*) Berthelot hält es indefs für möglich, dafs die Menge des eliminirten Wassers stets dieselbe sey.

Für die dritte Klasse, wo sich 3 Aeq. Säure und 1 Aeq. Glycerin unter Ausscheidung von 6 Aeq. Wasser vereinigen:

Tristearin $C_{114}H_{110}O_{12} = 3\ C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$

Trioleïn $C_{114}H_{104}O_{12} = 3\ C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$

Triacetin $C_{18}H_{14}O_{12} = 3\ C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$

Der letzten Klasse scheinen ihm die in der Natur vorkommenden Fette anzugehören. Bei der Zersetzung der Glieder dieser Klasse durch Verseifung treten 3 Aeq. Kali zu der wasserfreien Säure an die Stelle von der Atomgruppe $C_6H_8O_3$, deren Sauerstoffgehalt, wie in den neutralen Salzen dieser Säuren, ein Dritttheil von dem Sauerstoffgehalt der damit verbundenen Menge Säure beträgt.

Berthelot bemerkt endlich noch, dafs auch der Mannit mit Säuren neutrale Verbindungen zu bilden fähig ist. Namentlich erhielt er solche mit Stearinsäure, Palmitinsäure, Buttersäure, Essigsäure und Salzsäure. Mehrere dieser Verbindungen gaben bei der Zersetzung durch Wasser in hoher Temperatur wieder die zu ihrer Darstellung angewendete Säure und unveränderten Mannit. Genaueres über diese Verbindungen hat Berthelot noch nicht mitgetheilt.

Ueber Nitroglycerin.

Williamson*) untersuchte das durch Zutröpfeln von Glycerin zu einer Mischung gleicher Volume von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure dargestellte Nitroglycerin. Dasselbe ist schwerer als Wasser, in welchem es etwas löslich ist, löslich in Alkohol und in Aether. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit, welche sich schon beim Trock-

*) London Royal Society's Proceedings VII, 130.

nen desselben im luftverdünnten Raume zeigt, liefs sich eine vollständige Analyse nicht ausführen, aber durch Untersuchung des durch das Nitroglycerin gelieferten Gasgemenges wurde festgestellt, dafs das letztere Stickgas und Kohlensäure nahezu in dem Volumverhältnifs 1 zu 2 enthält, und Williamson giebt daher für die Zusammensetzung und Bildung des Nitroglycerins die Formel

$$C_6H_8O_6 + 3\,NO_5 = C_6 \begin{matrix} H_5 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} O_6 + 3\,HO.$$

Bei dem Kochen des Nitroglycerins mit concentrirter Kalilösung entstehen Glycerin und salpetersaures Kali.

Ueber die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin

haben Berthelot und Luca*) Untersuchungen angestellt.

Bei der Mischung von 1 Theil krystallisirten Jodphosphors PJ_3 **) mit 1 Theil syrupdickem Glycerin tritt bald heftige Einwirkung ein. Es entwickelt sich *Propylengas* C_6H_6 und zwei Flüssigkeiten, Wasser und *Jodpropylen* C_6H_5J destilliren über. In der Retorte bleiben unzersetztes Glycerin, Jod, eine kleine Menge einer jodhältigen organischen Verbindung, Sauerstoffverbindungen des Phosphors und eine Spur von rothem Phosphor. Auf je 1 Aequivalent Jodphosphor bilden sich, bei Anwendung wechselnder Mengen von Glycerin, 1 Aequivalent Jodpropylen und 4 Aequivalente Wasser. Um 1 Aequivalent Propylengas zu erhalten, mufs man 9 bis 18 Aequivalente Jodphosphor anwenden, und die Bildung des Propylengases ist somit nur secundär, im Vergleich zu der des Jodpropylens. Der Rückstand in der Retorte ist von

---

*) Compt. rend. XXXIX, 745; ausführlicher Ann. chim. phys. [3] XLIII, 257.

**) Ueber die Darstellung desselben nach Corenwinder vergl. diese Annalen LXXVIII, 79.

wechselnder Zusammensetzung. Läfst man auf 100 Theile Jodphosphor 100 Theile oder mehr Glycerin einwirken, so bilden sich die ebengenannten Producte und Glycerin macht die gröfsere Menge des Rückstandes aus; wendet man hingegen auf 100 Theile Jodphosphor nur 64 Theile oder weniger Glycerin an, so besteht der Rückstand in der Retorte aus einer schwarzen, nicht flüchtigen, unlöslichen Masse; der Wendepunkt dafür, ob der Rückstand der einen oder der anderen Art ist, entspricht nahezu dem Verhältnifs von 2 Aequivalenten Glycerin auf 1 Aequivalent Jodphosphor. Die Hälfte des Jods in dem angewendeten Jodphosphor trägt nicht zu der Bildung von Jodpropylen bei; sie bleibt unter verschiedenen Formen, gröfstentheils im freien Zustand, im Rückstand. Berthelot und Luca betrachten den eigentlichen Vorgang bei Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin als ausgedrückt durch die Gleichung

$$PJ_3 + 2\,C_6H_8O_6 = C_6H_5J + 4\,HO + J + (C_6H_8O_6 + PO_3{-}HO)$$

wo der in Klammern eingeschlossene Theil der Gleichung die Sauerstoffverbindungen des Phosphors bedeutet, welche mit dem überschüssigen Glycerin verbunden und gemengt sind. Die Bildung des Jodpropylens beruht darauf, dafs der Jodphosphor auf den Sauerstoff des Glycerins reducirend einwirkt.

Berthelot und Luca untersuchten genauer die zwei hauptsächlichsten Producte dieser Zersetzung, das Jodpropylen und das Propylen.

Das *Jodpropylen* C_6H_5J bildet den gröfsten Theil des bei dieser Zersetzung Ueberdestillirenden. Man rectificirt das Letztere, und fängt das bei 101° Uebergehende für sich auf. Das auf diese Art dargestellte Jodpropylen ist eine farblose, ätherartig und dann lauchartig riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, von 1,789 spec. Gewicht bei 16°.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	21,5	21,4
Wasserstoff	3,2	3,0
Jod	75,7	75,6
	100,4	100,0.

Unter dem Einflufs der Luft und des Lichts bräunt es sich rasch, und verbreitet alsdann sehr heftig reizende Dämpfe.

Durch 40stündige Einwirkung von wässerigem Ammoniak bei 100° wird das Jodpropylen gänzlich zersetzt; destillirt man die bei dieser Zersetzung sich bildende Masse mit Kali, so erhält man eine sehr flüchtige und in Wasser lösliche Base, welche zugleich nach Ammoniak und nach Seefischen riecht. Diese Base bildet ein in wasserfreiem Alkohol lösliches und zerfliefsliches salzsaures Salz, und dieses mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes, in siedendem Wasser lösliches Doppelsalz von der Zusammensetzung C_6H_9N, HCl, $PtCl_2$:

	gefunden				berechnet
Kohlenstoff	13,2	13,0	—	13,1	13,6
Wasserstoff	3,9	3,8	—	3,8	3,8
Platin	—	37,5	37,9	37,6	37,3,

welches Doppelsalz sich bei schwachem Erhitzen mit Kali plötzlich zersetzt, unter Bildung eines entzündlichen, nach Ammoniak und Seefischen riechenden, in Wasser leicht löslichen Gases und einer ähnlich riechenden, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Stücken festen Aetzkalis oder beim Erwärmen auf 50 bis 60° unter Entwickelung eines entzündlichen ammoniakalischen Dampfs ins Kochen kommt.— Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Jodpropylen bei 100° bildet sich somit jodwasserstoffsaures Propylamin, aber dieses ist nicht das einzige hierbei entstehende Product. Wird die kalihaltige Flüssigkeit, aus welcher das Propylamin durch Kochen ausgetrieben worden war, mit

schwach überschüssiger Salzsäure versetzt und im Wasserbade eingedampft, so entstehen violettschwarze lange Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und sich unter Ausscheidung von Jod und entzündlicher Dämpfe und unter Zurücklassung von Kohle zersetzen, in Wasser unlöslich, in einer heifsen Jodkaliumlösung etwas löslich, in Schwefelkohlenstoff wenig oder gar nicht löslich, in wasserfreiem Weingeist und in Aether nur wenig löslich sind. Die Zusammensetzung der aus Aether umkrystallisirten dunkelen Nadeln wurde nicht mit Sicherheit ermittelt; zwei Analysen gaben:

Kohlenstoff	26,0	23,0
Wasserstoff	4,1	2,4
Stickstoff	1,5	0,3
Jod	61,6	69,8

Rauchende Salpetersäure zersetzt das Jodpropylen augenbicklich unter Ausscheidung des Jods. Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf das Jodpropylen nicht ein, aber beim Erhitzen verkohlt es das letztere und es entwickelt sich eine geringe Menge Propylengas.

Durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand wird das Jodpropylen zu Propylen. Setzt man Jodpropylen zu etwas Zink und verdünnter Schwefelsäure, so wird bei gelindem Erwärmen das Jodpropylen zersetzt und das sich entwickelnde Gas bezteht zum vierten Theile aus Propylen.

$$C_6H_5J + 2\,Zn + HO = C_6H_6 + ZnJ + ZnO.$$

Bringt man etwas Jodpropylen und verdünnte Schwefelsäure oder besser concentrirte Salzsäure in ein Proberöhrchen über Quecksilber, so wird letzteres angegriffen und reines Propylengas entwickelt.

$$C_6H_5J + HCl + 4\,Hg = C_6H_6 + Hg_2J + Hg_2Cl.$$

Das *Propylengas* C_6H_6 kann im reinen Zustand erhalten werden, indem man entweder das bei Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin sich entwickelnde Gas aufsammelt, oder

durch die eben angegebene Zersetzung des Jodpropylens mittelst Quecksilber und Salzsäure. Bei der Darstellung auf erstere Art enthält das zuerst sich entwickelnde Gas etwas Phosphorwasserstoff; bei der Darstellung auf die zweite Art ist dem Propylengas etwas Chlorwasserstoffgas und etwas von dem Dampf eines chlor- oder jodhaltigen Körpers beigemengt, welcher letztere sich bei dem Durchleiten des Gases durch eine auf — 40° erkaltete Röhre vollständig condensiren läfst. Gröfsere Mengen Propylengas stellt man leicht in der Art dar, dafs man 50 Grm. Jodphosphor PJ_2 (bereitet durch Auflösen von Phosphor und dem 8 fachen Gewicht Jod in Schwefelkohlenstoff und Eindampfen der Lösung in einem Strom von Kohlensäuregas) mit 50 Grm. syrupdickem Glycerin in einer tubulirten Retorte mischt und die Einwirkung durch schwache Erwärmung einleitet, wo in der abgekühlten Vorlage sich etwa 30 Grm. Jodpropylen ansammeln; diese bringt man in einem kleinen Kolben mit 150 Grm. Quecksilber und 50 bis 60 Grm. rauchender Salzsäure zusammen, wo sich alsbald, namentlich bei gelindem Erwärmen, Propylengas (etwa 3 Liter) entwickelt. Die eudiometrische Analyse des Propylengases gab Zahlen, welche der Formel C_6H_6 entsprechen; das spec. Gewicht wurde = 1,498 gefunden, während sich aus dieser Formel für eine Condensation auf 4 Volume 1,478 berechnet. Das reine Propylengas riecht eigenthümlich, gleichsam phosphorartig, dem gereinigten ölbildenden Gas ähnlich; es schmeckt süfslich und erstickend. Durch Erkalten auf — 40° wird es noch nicht condensirt; doch gelang die Condensation in der Spitze einer Glasröhre, welche im übrigen mit Quecksilber gefüllt war, durch die Ausdehnung des letzteren beim Erwärmen*), unter einem Druck, welcher zwischen dem zur Condensation des Ammoniaks und

*) Vergl. über diese Condensationsmethode diese Ann. LXXVI, 131.

dem zur Condensation der Kohlensäure nöthigen zu liegen schien. Wasser absorbirt $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$, wasserfreier Alkohol das 12- bis 13fache, krystallisirbare Essigsäure das 5fache des Volums an Propylengas. Rauchende oder concentrirte Schwefelsäure absorbirt das Propylengas reichlich; Brom absorbirt es, indem es sich damit verbindet. Bringt man etwas Jod in einen mit Propylengas gefüllten Glaskolben und setzt diesen eine Stunde lang dem Sonnenlicht aus oder erwärmt ihn einige Zeit auf 50 bis 60°, so bildet sich eine durch Schütteln mit etwas Kali zu reinigende Flüssigkeit von 2,490 spec. Gew. bei 18°,5, welche frisch bereitet farblos ist und ätherartig riecht, aber durch Einwirkung der Luft und namentlich des Lichts bald gefärbt wird und dann auf die Augen heftig reizend einwirkt; diese Flüssigkeit ist $C_6H_6J_2$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	12,4	12,2
Wasserstoff	1,9	2,0
Jod	85,8	85,8
	100,1	100,0.

Diese Flüssigkeit wird bei — 10° noch nicht fest. Mit Kali und Weingeist erhitzt giebt sie wieder Propylengas, neben einigen Tropfen einer von der Verbindung $C_6H_6O_2$ verschiedenen flüchtigen, vermuthlich sauerstoffhaltigen Verbindung.

Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Glycerin.

Auch hierüber haben Berthelot und Luca*) Untersuchungen mit folgenden Resultaten angestellt.

Wird Glycerin mit Jodwasserstoffgas gesättigt und in eine Glasröhre eingeschmolzen während 40 Stunden auf 100°

*) Compt. rend. XXXIX, 748; ausführlicher Ann. chim. phys. [3] XLIII, 279.

erhitzt gehalten, und das Product dann mit Kali und mit Aether behandelt, so erhält man eine eigenthümliche, als *Jodhydrin* bezeichnete Flüssigkeit. Diese ist goldgelb, syrupartig, von 1,783 spec. Gew., löst etwa ½ ihres Volums an Wasser, ohne selbst in wässerige Lösung überzugehen, löst sich in selbst verdünntem Weingeist und namentlich in Aether, schmeckt süfs, ist nicht flüchtig, verbrennt aber ohne Rückstand unter Entwickelung von Joddämpfen. Ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_{11}JO_6 = 2\ C_6H_6O_6 + JH - 6\ HO$.

	Gefunden				Berechnet
Kohlenstoff	28,0	28,2	29,6	—	27,9
Wasserstoff	4,0	4,7	4,6	—	4,3
Jod	—	48,3	49,3	48,4	49,2

Wässeriges Kali zersetzt bei 100° diese Verbindung nur äufserst langsam. Es entstehen dabei einerseits eine dem Glycerin ähnliche oder damit identische Substanz und Jodkalium, andererseits eine in Aether lösliche, ziemlich flüchtige, jodfreie Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_8O_3 = C_6H_8O_6 - 3\ HO$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	55,2	55,4
Wasserstoff	77,8	7,7.

Berthelot und Luca machen noch darauf aufmerksam, dafs das in dem Leberthran nachgewiesene Jod möglicherweise in der Form von Jodhydrin oder einer analogen Verbindung darin enthalten seyn kann.

Ueber Salicylverbindungen.

Im Anschlufs an die von Gerhardt*) aufgestellte Ansicht, in den bisher als Aetherarten der Salicylsäure betrach-

*) Diese Annalen LXXXIX, 360.

teten Verbindungen stehe das Atom Alkoholradical nicht an der Stelle des einen Atoms durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs in der Salicylsäure, sondern an der Stelle von ein Atom Wasserstoff innerhalb des in der Salicylsäure anzunehmenden sauerstoffhaltigen Radicals — hat Drion*) Versuche über Salicylverbindungen angestellt.

Den von Gerhardt für diese Betrachtungsweise aufgestellten Beweisen fügte Drion zunächst noch einen hinzu durch Darstellung des *bernsteinsauren Aethylsalicyls*, welches er bei Einwirkung von Succinylchlorür auf sogenanntes salicylsaures Aethyl erhielt. Die Formel des bernsteinsauren Aethylsalicyls ist, da nach der zweibasischen Natur der Bernsteinsäure 2 Atome Wasser hier den Typus abgeben:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_4H_5)O_4 \\ C_{14}H_4(C_4H_5)O_4 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$$

Diese Verbindung krystallisirt in langen Nadeln; sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol. Man kann sie, ohne dafs Zersetzung eintritt, mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Kali kochen.

Mittelst des Salicylchlorürs, dessen Darstellung Gerhardt**) kennen gelehrt hat, läfst sich sogenanntes *salicylsaures Amyl* leicht erhalten, dessen Darstellung nach den gewöhnlich zur Gewinnung der Aetherarten organischer Säuren angewendeten Verfahrungsweisen bisher vergeblich versucht worden war. Das salicylsaure Amyl bildet sich bei Einwirkung von Salicylchlorür auf Amylalkohol; doch darf man nur kleine Quantitäten der Substanzen auf einmal auf einander einwirken lassen, da sonst die Einwirkung allzu stürmisch vor sich geht und man nur wenig von der gesuch-

*) Compt. rend. XXXIX, 122.

**) Diese Annalen LXXXIX, 363.

ten Aetherart erhält, wohl aber viele Zersetzungsproducte, unter welchen namentlich reichlich Phenol enthalten ist. Das salicylsaure Amyl ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, in welchem es sich nicht auflöst; es hat einen angenehmen Geruch und siedet bei 270°. Mit kochender concentrirter Kalilauge bildet es Amylalkohol und salicylsaures Kali. Seine Zusammensetzung ist $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_{10}H_{11})O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Bei Behandlung mit kalter concentrirter Kalilösung wird es zu einer festen Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_{10}H_{11})O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2$. Bei Behandlung mit Chlorbenzoyl giebt es *benzoësaures Amylsalicyl* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_{10}H_{11})O_4\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$; diese Verbindung bleibt lange Zeit zähe und erhärtet nur schwierig.

Das zur Darstellung des salicylsauren Amyls verwendete *Salicylchlorür* war nach Gerhardt's Verfahren durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Gaultheriaöl (salicylsaures Methyl) dargestellt. Bei dieser Darstellungsweise bilden sich nur Spuren von Phosphoroxychlorid, aber es entwickeln sich beträchtliche Mengen Chlorwasserstoff und Chlormethyl. Das Salicylchlorür läfst sich ohne Zersetzung bis gegen 200° hin erhitzen, aber nicht, selbst nicht unter vermindertem Luftdruck, überdestilliren. Der Destillation unterworfen giebt es eine rauchende Flüssigkeit, welche mit Wasser erwärmt sich in demselben unter heftiger Einwirkung auflöst; die Lösung giebt nach dem Erkalten löslichere Krystalle von Salicylsäure und schwerer lösliche von Chlorbenzoësäure. Das rauchende Destillat ist mithin ein Gemenge von Salicylchlorür $C_{14}H_5O_4$, Cl und von Chlorbenzoylchlorür $C_{14}H_4ClO_2$, Cl; die beiden Bestandtheile dieses Gemenges lassen sich nicht durch fractionirte Destillation scharf von einander trennen, doch besteht das über 250° Uebergehende

fast ganz aus Chlorbenzoylchlorür. Bei Behandlung von Salicylchlorür und Chlorbenzoylchlorür mit kohlensaurem Ammoniak bildet das erstere unter lebhafter Einwirkung nur salicylsaures Ammoniak und andere in Wasser lösliche Producte, das letztere hingegen unlösliches *Chlorbenzamid*. Letzteres krystallisirt aus seiner Lösung in Alkohol oder in Ammoniak in schönen perlmutterglänzenden Nadeln; bei Behandlung mit kochender Kalilösung entwickelt es Ammoniak.

Auch Cahours*) stimmt den Ansichten Gerhardt's über die Constitution der sogenannten Aetherarten der Salicylsäure bei, und findet einen weiteren Beweis dafür darin, dafs man in denselben noch 1 Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzen kann. Läfst man Jodmethyl, Jodäthyl oder Jodamyl in zugeschmolzenen Glasröhren auf die aus sogenanntem salicylsaurem Methyl und Kali entstehende Verbindung $C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\}O_2$ einwirken, so erhält man Verbindungen, welche sich ganz neutral verhalten und durch wässeriges Kali zu salicylsauren Salzen zersetzt werden. Diese neuen Verbindungen, von der Zusammensetzung:

$C_{14}H_4\begin{matrix}(C_2H_3)\\(C_2H_3)\end{matrix}O_4\}O_2$; $C_{14}H_4\begin{matrix}(C_2H_3)\\(C_4H_5)\end{matrix}O_4\}O_2$; $C_{14}H_4\begin{matrix}(C_2H_3)\\(C_{10}H_{11})\end{matrix}O_4\}O_2$

geben mit Chlor, mit Brom und mit rauchender Salpetersäure bestimmte krystallisirbare Verbindungen.

Die erste unter den aufgezählten Verbindungen siedet bei 248°, die zweite bei 262°, die dritte über 300°.

Bei Einwirkung von Jodmethyl u. s. f. auf die aus sogenanntem salicylsaurem Aethyl und Kali entstehende Verbindung erhält man eine Reihe entsprechender Verbindungen, denen natürlich ganz ähnliche Formeln zukommen.

---

*) Compt. rend. XXXIX, 256.

Die wahren Aetherarten der Salicylsäure

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\(C_{10}H_{11})\end{matrix}\right\}O_2$$

sind somit noch nicht bekannt.

Cahours bemerkt noch, dafs man durch Einwirkung von Acetylchlorür auf Phenol eine Flüssigkeit erhält, welche unzersetzt flüchtig und sehr beständig ist, und mit Kali in der Hitze behandelt Phenol und Essigsäure giebt.

$$C_{12}H_6O_2 + C_4H_3O_2Cl = ClH + C_{16}H_8O_4.$$

Oenanthylchlorür, Caprylchlorür und Pelargylchlorür ergaben entsprechende Resultate.

Ueber einige neue Phenylverbindungen

hat auch Williamson*) nach Versuchen, welche Scrugham unter seiner Leitung angestellt hat, Folgendes mitgetheilt.

Hinsichtlich der Darstellung des Phenols (Phenyloxydhydrats) aus dem Kreosot aus Steinkohlentheer lassen sich die zahlreichen fractionirten Destillationen, welche bisher nöthig erschienen, vermeiden, wenn man die Krystallisirbarkeit des Phenols benutzt; denn wenn Kreosot, welches bei 186 bis 188° siedet, eine Zeitlang mit einigen Krystallen von reinem Phenol in Berührung gelassen wird, so scheidet sich daraus eine beträchtliche Menge schöner farbloser Nadeln ab, welche nach der Trennung von der Flüssigkeit bei 184° destilliren und in dem Hals der Retorte ein Sublimat von reinem Phenyloxydhydrat geben.

Auf Zusatz von Fünffach-Chlorphosphor zu Phenol tritt zuerst eine sehr heftige Einwirkung ein, unter Entwicklung

*) London Royal Society's Proceedings VII, 18.

von Salzsäure und Freiwerden von Wärme; aber nach einiger Zeit bringt der Zusatz neuer Mengen von Fünffach-Chlorphosphor nicht mehr wahrnehmbare Einwirkung hervor, aufser wenn die Mischung erhitzt wird. Es bilden sich hierbei Phosphoroxychlorid und ein neutraler ölartiger Körper, welcher in kalter wässeriger Kalilösung unlöslich ist, beim Kochen mit derselben hingegen sich unter Zersetzung auflöst. Der ölartige Körper, welchen Laurent und Gerhardt*) als Chlorphenyl betrachteten, läfst sich durch Rectificiren in zwei Substanzen zerlegen, deren eine bei 136°, die andere erst bei einer Temperatur, welche durch Quecksilberthermometer nicht mehr mefsbar ist, kocht. Die bei 136° siedende Flüssigkeit ist farblos, leicht beweglich, von angenehmem, an den von bitteren Mandeln erinnerndem Geruch; sie ist reines *Chlorphenyl*. Die höher siedende Substanz ist dickflüssiger, geruchlos, im durchgelassenen Lichte gelblich, in reflectirtem Lichte schillernd; sie erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer Masse farbloser Krystalle; sie ist *phosphorsaures Phenyl*.

Das phosphorsaure Phenyl löst sich in concentrirter Salpetersäure unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und die Lösung stöfst bei dem Kochen salpetrige Dämpfe aus. Aus dieser Lösung schlägt Wasser ein schweres gelbes Oel in Tropfen nieder, welche allmälig erstarren, namentlich auf Zusatz von heifsem Wasser, welches die Salpetersäure schneller auszieht. Das *nitrophosphorsaure Phenyl* ist eine Säure, und bildet mit Kali ein schön krystallisirendes Salz.

Eine alkoholische Lösung von phosphorsaurem Phenyl zersetzt essigsaures Kali beim Kochen; nach dem Abdestilliren des Alkohols steigt bei weiterem Erwärmen die Temperatur des Gemisches sehr rasch, und eine farblose ölartige Sub-

*) Diese Annalen LXXV, 79.

stanz von eigenthümlichem Geruch destillirt über, deren Zusammensetzung die des *essigsauren Phenyls* ist. Dieses siedet bei 190°, ist specifisch schwerer als Wasser und nur sehr wenig in demselben löslich; es löst sich in siedender Kalilösung unter Zersetzung.

Cyanphenyl entsteht bei Einwirkung des phosphorsauren Phenyls auf Cyankalium; es wird durch siedende Kalilösung unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt.

Dreifach-Chlorphosphor scheint bei Destillation mit Phenyloxydhydrat zuerst dem Fünffach-Chlorphosphor ähnlich zu wirken, aber das entstehende phosphorigsaure Phenyl wird durch die Hitze zersetzt, und unter den Destillationsproducten findet sich ein bei 80° siedender Körper von allen Eigenschaften des Benzols (Phenylwasserstoffs).

Die Darstellung von *Jodphenyl* ist schwierig, weil der Phosphor sich nicht mit mehr als 3 Aquivalenten Jod verbindet; sein Siedepunkt ist 190°.

Scrugham fand die Angaben von Laurent und Gerhardt über das *benzoësaure Phenyl**) bestätigt; er stellte diese Verbindung dar durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Phenyloxyd-Kali. (Chlorphenyl und phosphorsaures Phenyl zeigten keine Einwirkung auf benzoësaures Kali.) — Chlorcuminyl wirkt heftig auf Phenyloxyd-Kali ein, und es bildet sich *cuminsaures Phenyl*, eine dem benzoësauren Phenyl ähnliche Verbindung.

Chlorphenyl wurde mit Phenyloxyd-Natron erhitzt, um *Phenyloxyd* im freien Zustand darzustellen; dafs sich diese Verbindung hierbei auch bilde, ging daraus hervor, dafs das entsprechende andere Zersetzungsproduct, Chlornatrium, wirklich entstand. Genauere Mittheilung über diese und andere Phenylverbindungen verschiebt indessen Williamson auf später.

*) Vergl. diese Annalen LXXV, 75 f. Diese Verbindung wurde von Laurent und Gerhardt als Benzophenid bezeichnet. D. R.

Ueber die Constitution des Steinkohlentheer-Kreosots

hat Williamson*) die Resultate von Untersuchungen mitgetheilt, welche Fairlie unter seiner Leitung ausgeführt hat.

Es ist von einigen Chemikern bestritten worden, dafs das eigentliche Kreosot mit dem Phenol identisch sey, welches letztere indefs aus einzelnen im Handel als Kreosot vorkommenden Flüssigkeiten durch wiederholte Rectification gewonnen werden kann. Fairlie untersuchte zur Aufklärung dieser Streitfrage diejenigen Portionen von Kreosot aus Steinkohlentheer, deren Siedepunkt höher liegt als der des reinen Phenols. Er fand, dafs in diesen ein mit dem Phenol (Phenylhydrat oder Phenyloxydhydrat) homologer Körper enthalten ist, welcher als *Cresylhydrat* (oder Cresyloxydhydrat) bezeichnet wurde. Der letztere Körper ist in einigen Sorten käuflichen Kreosots in gröfserer Menge enthalten als in anderen. Er wird am vortheilhaftesten dargestellt aus den Portionen Kreosot, welche bei der ersten Destillation zwischen 200 und 220° übergehen; durch oft wiederholte fractionirte Destillation derselben erhält man eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche bei 203° siedet und deren Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_8O_2$ entspricht.

Das Cresylhydrat gleicht dem Phenylhydrat in den meisten Eigenschaften, unterscheidet sich aber von diesem durch seine fast vollständige Unlöslichkeit in wässerigem Ammoniak.

Allmälig mit Schwefelsäure gemischt färbt es sich schön rosenroth, unter Bildung von Schwefelcresylsäure.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Cresylhydrat ist sehr heftig und bei Anwendung concentrirter Säure und bei gewöhnlicher Temperatur fast explosionsartig. Selbst sehr verdünnte Salpetersäure verwandelt bei gewöhnlicher Tem-

*) London Royal Society's Proceedings VII, 143.

peratur das Cresylhydrat in eine braune therige Masse, aus welcher sich keine bestimmte Verbindung gewinnen läfst. Erkaltet man aber Salpetersäure in einer Kältemischung und setzt gleichermafsen abgekühltes Cresylhydrat tropfenweise unter beständigem Umrühren hinzu, so entsteht eine rothgefärbte Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt und dann mit Kali neutralisirt Büschel orangerother kurzer Krystallnadeln giebt, welche in Wasser leichter löslich sind als das pikrinsaure Kali. Die Krystallnadeln sind das Kalisalz einer mit der Pikrinsäure homologen Säure, welche sich von dem Cresylhydrat durch Substitution von 3 NO_4 an die Stelle von 3 H ableitet; sie haben die Zusammensetzung $KO, C_{14} \overset{H_4}{(NO_4)_3} O$.

Dieselbe Säure wurde durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine harnstoffhaltige alkoholische Lösung des Cresylhydrats erhalten; bei einer Wiederholung des Versuchs mit gröfseren Quantitäten wurde indefs die Mischung heifs und es trat Zersetzung mit fast explosionsartiger Heftigkeit ein.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor wird das Cresylhydrat ganz entsprechend wie das Phenylhydrat (vergl. S. 316 f.) zersetzt, unter Bildung von Chlorcresyl und phosphorsaurem Cresyl. Bei Einwirkung des Letzteren auf eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali entsteht ein eigenthümlicher, anders als das Cresylhydrat riechender, ölartiger Körper, welcher durch Kali unter Bildung von essigsaurem Kali und Cresyloxyd-Kali zersetzt wird. Eine ähnliche Einwirkung erfolgt bei Destillation des phosphorsauren Cresyls mit Aethyloxyd-Kali, wo Aethyloxyd-Cresyloxyd entsteht.

Einige Beobachtungen leiteten auf die Vermuthung, dafs das Cresylhydrat in sauerstoffhaltiger Atmosphäre schon durch wiederholte Destillation zersetzt werde. Es bildete sich nämlich selbst bei Destillation einer ganz farblosen Flüssigkeit ein theeriger Rückstand; bei Destillation von wasser-

freiem Cresylhydrat ging zuerst etwas Wasser über; bei oft wiederholter Destillation wurde der Siedepunkt immer niedriger. Als die Destillationen in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgas vorgenommen wurden, zeigten sich die angeführten Zersetzungserscheinungen in der That nicht mehr; der Siedepunkt blieb constant, war aber (bei gleichem Druck) in der Wasserstoffgasatmosphäre stets etwa 2° niedriger, als beim Kochen in Berührung mit atmosphärischer Luft. Die letztere Erscheinung, Erniedrigung des Siedepunkts beim Kochen in einer Wasserstoffatmosphäre, wurde auch für das Phenylhydrat und einige andere Flüssigkeiten beobachtet.

Ueber Jodpyromekonsäure.

J. F. Brown*) suchte im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen über die Pyromekonsäure und namentlich die Brompyromekonsäure**) auch die Jodpyromekonsäure darzustellen. Bei dem Digeriren von Pyromekonsäure mit Jodtinctur blieb die erstere indefs unverändert. Den Vorgang der Substitution salzbildender Elemente an die Stelle von Wasserstoff in organischen Verbindungen genauer betrachtend, sah Brown, dafs diese Substitution nicht blofs auf der Fähigkeit eines salzbildenden Elements, den Wasserstoff in der Verbindung zu ersetzen, beruht, sondern auch darauf, dafs das salzbildende Element hinlängliche Affinität zum Wasserstoff haben mufs, um diesen zum Austreten aus der organischen Verbindung zu veranlassen. Das Jod hat nicht hinlängliche Affinität zum Wasserstoff, um bei seiner Einwirkung auf

*) Phil. Mag. [4] VIII, 201.
**) Diese Annalen LXXXIV, 32.

Pyromekonsäure ein Substitutionsproduct der letzteren zu bilden. Brown versuchte defshalb, neben dem Jod gleichzeitig einen mit gröfserer Affinität zu dem Wasserstoff begabten Körper einwirken zu lassen, und in der That gelang die Bildung von Jodpyromekonsäure bei Anwendung von Bromjod oder von Chlorjod. Das Bromjod wurde dargestellt durch Schütteln von Bromwasser mit überschüssigem Jod und Abgiefsen der röthlich-braunen Flüssigkeit; bei Zusatz dieser Flüssigkeit zu Pyromekonsäure wurde erstere bald farblos, unter Bildung von Jodpyromekonsäure. Derselbe Effect wurde erreicht mittelst Chlorjod, welches dargestellt wurde durch Einwirkung von Chlorgas auf in wenig Wasser fein vertheiltes Jod; die Einwirkung wurde vor der gänzlichen Auflösung des Jods unterbrochen, und die Flüssigkeit während der Operation möglichst kühl gehalten.

Zur Darstellung der Jodpyromekonsäure mischt man eine frisch bereitete Lösung von Chlorjod mit einer kalt gesättigten Lösung von Pyromekonsäure. Es tritt augenblicklich Entfärbung ein, und Jodpyromekonsäure scheidet sich reichlich in Form dünner Plättchen ab. Man darf nicht eine heifsgesättigte Lösung von Pyromekonsäure oder einen Ueberschufs von Chlorjod anwenden, weil sonst die Zersetzung weiter geht. Die Bildung der Jodpyromekonsäure geht vor sich entsprechend der Gleichung

$$C_{10}H_4O_6 + JCl = C_{10}H_3JO_6 + ClH.$$

Die ausgeschiedenen Krystalle von Jodpyromekonsäure werden nach einiger Zeit abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, dann in siedendem Alkohol gelöst, wo sie bei dem Abkühlen der Lösung sich in glänzenden farblosen Plättchen abscheiden, welche bei 100° Nichts an Gewicht verlieren und die Zusammensetzung $HO,C_{10}H_3JO_5$ haben (die Analyse wurde ausgeführt durch Verbrennen mit chromsaurem

Bleioxyd, welchem etwas Bleioxyd und etwas metallisches Blei, zur Absorption sich bildender Joddämpfe, zugesetzt war).

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	25,75	25,25	C_{10}	25,19
Wasserstoff	—	1,48	H_2	1,26
Sauerstoff	—	—	O_6	20,17
Jod	52,91	—	J	53,38
				100,00.

Die Säure schmilzt bei stärkerem Erhitzen zu einer schwarzen Flüssigkeit und zersetzt sich dann plötzlich unter Entwickelung von viel Joddampf. Sie löst sich wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, und krystallisirt aus der letzteren Lösung in langen dünnen Nadeln von schwach saurer Reaction. Alkalien und Säuren vergröfsern ihre Löslichkeit in Wasser, aber beim Kochen mit concentrirter Kalilösung wird die Säure zersetzt. Die Säure wird durch concentrirte Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod zersetzt; sie giebt mit salpetersaurem Silber einen gelblich weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag; mit Eisenchlorid bringt sie tief purpurne Färbung, aber keine Fällung hervor.

Jodpyromekonsauren Baryt erhält man durch Mischung einer mit Ammoniak schwach alkalisch gemachten alkoholischen Lösung der Säure und einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Baryt, wo sich jenes Salz bald in feinen, in kaltem oder heifsem Wasser und Alkohol nur wenig löslichen Krystallen ausscheidet, welche alkalisch reagiren, bei 100° Nichts an Gewicht verlieren, und 23,84 pC. Baryt ergaben (nach der Formel $BaO, C_{10}H_2JO_6 + HO$ berechnen sich 24,33 pC. Baryt).

Jodpyromekonsaures Bleioxyd erhält man als einen farblosen amorphen Niederschlag aus der Mischung alkoholischer Lösungen der Säure und von essigsaurem Bleioxyd auf Zusatz von etwas Ammoniak; beigemengtes überschüssiges Bleioxyd

kann ihm leicht durch warme Essigsäure entzogen werden. Im lufttrockenen Salz wurden 33,03 pC. Bleioxyd gefunden, während sich nach der Formel $PbO, C_{10}H_2JO_5$ 32,75 pC. berechnen.

Wirkt auf die Pyromekonsäure mehr Chlorjod ein, als zur Bildung der Jodpyromekonsäure erforderlich ist, so färbt sich die Flüssigkeit gelb unter Bildung einer als *Jodomekon* bezeichneten Verbindung. Wird, nach Abscheidung etwa unzersetzt gebliebener Jodpyromekonsäure, Kali allmälig der Flüssigkeit zugesetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher sich zuerst beim Schütteln in der Flüssigkeit wieder auflöst; durch Zusatz von mehr Kali wird ein Punkt erreicht, wo der Niederschlag eine hellere Farbe zeigt, sich beim Schütteln nicht mehr auflöst und bei weiterem Zusatz von Kali nicht mehr an Menge zunimmt. Der Niederschlag wird dann von der Flüssigkeit durch Filtriren getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Das so dargestellte Jodomekon bildet glänzende gelbe hexagonale Tafeln; es riecht an Safran erinnernd; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Es ist unlöslich in Salzsäure und wird selbst beim Kochen mit derselben nicht zersetzt; concentrirte Salpetersäure wirkt heftig darauf ein; concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, zersetzt es aber beim Erhitzen unter Ausscheidung von Jod. Aetzkali entzieht ihm bei längerem Kochen damit eine geringe Menge Jod. Es reagirt neutral; es sublimirt unzersetzt schon weit unter 100°. Seine Eigenschaften sind somit ähnlich wie die des Jodoforms, aber die Analyse ergab für es die Zusammensetzung $C_6H_4J_2O_6$.

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	3,48	—	3,20	C_6	3,26
Wasserstoff	—	0,42	0,47	H_4	0,36
Sauerstoff	—	—	—	O_6	4,34
Jod	—	92,06	91,89	J_2	92,03
					100,00

Die Bildung des Jodomekons aus der Pyromekonsäure erklärt Brown durch die Gleichung:

$$C_{10}H_4O_6 + 8\ JCl + 8\ HO = C_6H_4J_2O_6 + 4\ CO_2 + 8\ ClH.$$

Er hielt es hiernach für wahrscheinlich, dafs auch Mekonsäure und Komensäure, deren Zusammensetzung sich von der der Pyromekonsäure nur um die Elemente der Kohlensäure unterscheidet, bei der Einwirkung von Chlorjod Jodomekon bilden, und er fand dieses bei directen Versuchen bestätigt. Die Bildung dieser Verbindung vergleicht er der des Körpers, welchen Cahours *) bei der Einwirkung von Brom auf citronsaure Salze erhielt und als Bromoxaform bezeichnete.

Brown hat noch Versuche angestellt, nach dem hier in Anwendung gebrachten Verfahren auch in anderen organischen Verbindungen Jod an die Stelle von Wasserstoff zu substituiren. Er theilt namentlich Versuche mit Codeïn mit, womit ein, doch nur wenig beständiges, jodhaltiges Substitutionsproduct erhalten werden kann. Bei Zusatz von Chlorjod zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol ist. Aus einer nicht allzu concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten die neue Verbindung in sternförmigen Krystallgruppen, aus concentrirteren als eine amorphe Masse aus. Doch ist in ihr das Jod nur mit schwacher Affinität gebunden, und bei jeder neuen Krystallisation bleibt ein Theil des Jodgehalts in Lösung. Die neue Verbindung ist löslich in Salzsäure, und beim Erhitzen der Lösung scheidet sich eine ölige, später flockig erstarrende Substanz aus. Ammoniak und Kali fällen die Verbindung aus ihrer salzsauren Lösung; bei Anwendung des ersteren ist der Niederschlag etwas gefärbt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben

*) Diese Annalen LXIV, 350.

Niederschlag, in welchem 12,20 pC. Platin gefunden wurden; der Formel $C_{36}H_{19}J_2NO_6$, ClH + $PtCl_2$ + HO entsprechen 11,95 pC. Hiernach wäre diese neue Verbindung *Dijodocodein*.

Ueber neue Abkömmlinge der Pikrinsäure.

Nach Gerhardt's Ansichten ist die Pikrinsäure Wasser H_2O_2, worin ein Atom Wasserstoff durch Trinitrophenyl $C_{12}H_2(NO_4)_3$ vertreten ist. Pisani*) hat die Verbindung dieser Atomgruppe mit Chlor dargestellt, und auch das Amid der Pikrinsäure oder Ammoniak, worin 1 Atom Wasserstoff durch jene Atomgruppe vertreten ist, erhalten.

Das *Pikrylchlorür* o. *Trinitrophenylchlorür* $C_{12}H_2(NO_4)_3$. Cl entsteht bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Pikrinsäure. Erwärmt man gleiche Aequivalente beider Körper gelinde, so tritt heftige Einwirkung ein. Ist die Entwicklung von Chlorwasserstoff beendigt und etwas Phosphoroxychlorid übergegangen, so nimmt man die Retorte vom Feuer, weil bei weiterem Erwärmen sich das Pikrylchlorür unter Bildung einer harzartigen Substanz zersetzen würde; es liefse sich somit das dem Pikrylchlorür noch beigemischte Phosphoroxychlorid von dem ersteren nicht durch Destillation trennen. Das Pikrylchlorür ist fest, gelb, von angenehmem Geruch, löslich in Alkohol und in Aether. Durch Wasser wird es unter Bildung von Chlorwasserstoff und Pikrinsäure zersetzt.

Das *Pikramid* $\left.\begin{matrix} C_{12}H_2 & (NO_4)_3 \\ & H \\ & H \end{matrix}\right\}$ N erhält man durch Zusammenreiben von rohem (mit Phosphoroxychlorid gemengtem) Pikrylchlorür mit kohlensaurem Ammoniak in der Kälte, Aus-

*) Compt. rend. XXXIX, 852.

ziehen der Masse mit kochendem Wasser, Waschen des ungelöst bleibenden Amids mit kochendem Wasser und Umkrystallisiren desselben aus Alkohol. Das Pikramid krystallisirt in Platten, welche im durchgelassenen Lichte dunkelgelb erscheinen, im reflectirten Lichte violette Färbung zeigen; gepulvert ist es hellgelb. Es ist in kaltem und heifsem Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Kalilösung zersetzt es in der Hitze unter Entwicklung von Ammoniak, während sich zugleich pikrinsaures Kali bildet. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne Detonation unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Ueber Anisaminsäure.

Zinin*) untersuchte die Einwirkung von Schwefelammonium auf die Nitranissäure $C_{16}H_7(NO_4)O_6$. Ein Theil dieser Säure wurde mit 8 Theilen starken, etwa 90procentigen Weingeistes übergossen, welcher vorher mit Ammoniak gesättigt worden war, und dieses Gemenge mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach 12stündigem ruhigem Stehen hatte sich Alles zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, welche bei dem Kochen unter Entweichen von Schwefelammonium sich braun färbte und viel Schwefel abschied. Die heller gewordene Flüssigkeit wurde filtrirt und zur Entfernung des Weingeistes eingedampft, wobei zuweilen etwas Wasser zugesetzt und der sich abscheidende Schwefel abfiltrirt wurde. Die so erhaltene wässerige Lösung enthielt ein leichtlösliches Ammoniaksalz, dessen Säure auf Zusatz einer stärkeren Säure, namentlich auf Zusatz von

*) Petersb. Acad. Bull. XII, 236.

Essigsäure, sich in langen nadelförmigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystallen ausschied. Eine geringe Menge dieser Säure scheidet sich auch aus der durch Kochen stark eingedampften Lösung des Ammoniaksalzes beim Abkühlen, ohne Zusatz von Säuren, ab. Die in beiden Fällen sich bildenden Krystalle der Säure sind braun gefärbt; farblos läfst sich die neue Säure durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Thierkohle erhalten. Die reine, bei 120° getrocknete Säure ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_6 = C_{14}H_7(NH_2)O_6$:

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	57,71	57,52	C_{14}	57,48
Wasserstoff	5,45	5,58	H_9	5,39
Stickstoff	8,71		N	8,38
Sauerstoff	—	—	O_6	28,75
				100,00.

Die neue Säure, *Anisaminsäure*, entsteht somit aus der Nitranissäure in ganz entsprechender Weise, wie die Benzaminsäure aus der Nitrobenzoësäure.

Die Anisaminsäure ist in etwa dem 800fachen Gewicht siedenden Wassers löslich, noch viel schwieriger löslich in kaltem Wasser; die kalte wässerige Lösung reagirt deutlich sauer und schmeckt süfslich-sauer und unangenehm; aus der wässerigen Lösung krystallisirt die Anisaminsäure in zolllangen dünnen vierseitigen, starkglänzenden Prismen. In Aether ist die Anisaminsäure schwer löslich, in Alkohol leicht löslich; aus der Lösung in heifsem Alkohol krystallisirt sie beim Abkühlen in kürzeren, aber dickeren vierseitigen Prismen mit zuspitzenden octaëdrischen Flächen. Aus kochender Essigsäure und aus ziemlich starker Salzsäure krystallisirt sie unverändert. Sie löst sich in heifser verdünnter Salpetersäure anfangs ohne bemerkbare Veränderung, aber bei längerem Kochen wird die Lösung geröthet und giebt dann beim Abkühlen ein Gemenge von braunen Flocken und einem fast

weifsen pulverförmigen Körper. Die Krystalle der Anisaminsäure verändern sich beim Erhitzen bis zu 140° nicht und verlieren dabei Nichts an Gewicht; bei 180° schmelzen sie zu einer farblosen oder schwach gelblichen, beim Abkühlen krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen färbt sich die geschmolzene Masse leicht braun; es geht eine farblose, leicht erstarrende Flüssigkeit in die Vorlage über, während nur wenig Kohle zurückbleibt; das Uebergegangene ist aber keine Anisaminsäure mehr. Vorsichtig auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sich die Anisaminsäure, unter Bildung vieler weifser, nur schwach riechender Dämpfe.

Die wässerige Lösung der Anisaminsäure giebt mit Kalk- und Barytwasser und mit Silberlösung keinen Niederschlag. Sie bildet mit Ammoniak ein leicht lösliches, schwer krystallisirbares Salz; aus concentrirten Lösungen desselben entstehen jedoch beim freiwilligen Verdunsten quadratische Tafeln dieses Salzes, dessen Lösung mit Silbersalz einen käsigen weifsen, leicht in Ammoniak und Säuren, nicht aber in Wasser löslichen Niederschlag giebt; bei gewöhnlicher Temperatur gewaschen und getrocknet kann dieser Niederschlag im Dunkeln bis 120° ohne Veränderung erhitzt werden, aber bei dem Kochen mit der Flüssigkeit, in welcher er sich bildete, bräunt er sich. Das bei 120° getrocknete Silbersalz ergab 39,10 und 39,40 pC. Silber; der Formel $C_{16}H_8AgNO_6$ entsprechen 39,41 pC. — Mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak giebt eine Auflösung der Anisaminsäure bei gewöhnlicher Temperatur einen geringen hellblauen flockigen Niederschlag, welcher bei starkem Kochen zimmtfarbig und pulverförmig wird. — Anisaminsaures Ammoniak giebt mit Cadmium- und Bleisalzen weifse pulverförmige Niederschläge.

Untersuchungen über die Harmala-Alkaloïde.

Fritzsche*) hat weitere Fortsetzungen seiner Untersuchungen über die im Samen von Peganum Harmala enthaltenen und daraus sich ableitenden Basen**) mitgetheilt.

Er hatte gefunden, dafs sich das Nitroharmidin direct mit 2 Aequivalenten Jod vereinigt; diese von ihm früher***) als *Jodnitroharmidin* bezeichnete Verbindung benennt er jetzt als *Nitroharmidinbijodür*, da die erstere Bezeichnung besser für ein jodhaltiges Substitutionsproduct des Nitroharmidins reservirt bleibt. Die Darstellung des letzteren gelang ihm indefs noch nicht, wohl aber die von chlor- und bromhaltigen Substitutionsproducten.

Chlornitroharmidin bildet sich leicht und schnell, wenn man eine Lösung eines Nitroharmidinsalzes mit Chlorwasser versetzt. Es zeigt sich äufserlich keine andere Veränderung, als dafs die gelbe Farbe etwas dunkler wird, allein sobald der Geruch überschüssig zugesetztes Chlor erkennen läfst, enthält die Lösung kein Nitroharmidin mehr, sondern nur Chlornitroharmidin. Dieses scheidet sich bei Zusatz von Ammoniak in der Kälte als eine fast vollkommen durchsichtige, satt-gelbe, sehr voluminöse Gallerte aus; in einigermafsen krystallinischer und leichter auszuwaschender Form erhält man es, wenn man es aus einer kochenden Lösung durch ganz allmäliges Zusetzen von Ammoniak unter beständigem Umrühren fällt. So dargestellt bildet das Chlornitroharmidin ein voluminöses Haufwerk höchst feiner, aber unter dem Mikroscope selbst bei 300maliger Vergröfserung nicht scharf begrenzter und nicht sehr deutlich erkennbarer Nadeln

*) Petersb. Acad. Bull. XII, 225.

**) Vgl. diese Annalen LXIV, 360; LXVIII, 351 u. 355; LXXXVIII, 327.

***) Diese Annalen LXXXVIII, 335.

von hellgelber Farbe. Bei dem Trocknen zieht es sich stark zusammen und bildet dann eine brüchige hellgelbe Masse. Das kalt gefällte gallertartige Chlornitroharmidin schwindet bei dem Trocknen auf dem Filter sehr stark zusammen. — Ein ganz gleiches Product erhält man, wenn man Chlor gasförmig durch eine Nitroharmidinlösung streichen läfst. Bei Anwendung einer concentrirten essigsauren oder salzsauren Lösung scheidet sich ein gallertartiges Product aus; bei allzu langer Einwirkung des Chlors scheidet sich allmälig noch eine hellgelbe harzartige, nicht näher untersuchte Substanz aus.

Es ist zur Darstellung des Chlornitroharmidins indessen nicht nöthig, das Harmalin zuerst in Nitroharmidin umzuwandeln, sondern es kann auch durch gleichzeitige oder auf einander folgende Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure auf das Harmalin direct erhalten werden. Entweder man trägt (wie es für die Bereitung des Nitroharmidins früher angegeben wurde) in 12 Theile kochender Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht eine Auflösung ein von 1 Theil Harmalin in 2 Theilen Wasser und der zur Lösung nöthigen Menge Essigsäure, und fügt dann dem noch kochenden Gemenge 2 Theile concentrirtester Salzsäure hinzu; oder man trägt die Harmalinlösung in die zum Kochen erhitzte Mischung der beiden Säuren ein. In beiden Fällen erhält man eine stark brausende und einen die Augen stark angreifenden flüchtigen Körper entwickelnde braunrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten mehr oder weniger von einer harzartigen Substanz, ein krystallinisches Product aber wenigstens nicht bald absetzt. Am besten setzt man der heifsen Flüssigkeit etwas Salmiak zu, erkaltet sie durch hineingeworfenes Eis, verdünnt sie mit etwa einem gleichen Volum Wasser und setzt dann so lange Aetznatron zu, bis die Flüssigkeit stark ammoniakalisch riecht. Man erhält so

einen ziemlich voluminösen Niederschlag von unreinem Chlornitroharmidin, welchen man nach Trennung von der Flüssigkeit und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure erhitzt; aus der von dem ungelöst bleibenden Harz getrennten Lösung fällt man das Chlornitroharmidin kochend durch allmäligen Zusatz von Ammoniak und reinigt es durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, wo es sich bei dem Erkalten undeutlich krystallinisch ausscheidet. — Aus dem rohen Product kann auch in der Weise reines Chlornitroharmidin dargestellt werden, dafs man ersteres zuerst in salpetersaures Salz verwandelt, indem man es in siedendem Wasser unter Zusatz der eben zur Auflösung hinreichenden Menge Salpetersäure löst, und dem Filtrat nach dem Erkalten überschüssige Salpetersäure zusetzt, wo das salpetersaure Chlornitroharmidin grofsentheils ausgeschieden wird. Dieses, gewöhnlich nur schwach gelblich gefärbte krystallinische Salz wascht man etwas aus, löst es in heifsem Wasser und fällt das Chlornitroharmidin aus dem zum Kochen erhitzten Filtrat durch Ammoniak.

Das Chlornitroharmidin löst sich in kaltem Wasser nur sehr wenig, in kochendem reichlicher zu einer gelben Flüssigkeit; es ist in Aether nur wenig löslich, aber in siedendem Steinkohlenöl und Steinöl löst es sich in bedeutender Menge und scheidet es sich beim Erkalten der Lösung undeutlich krystallinisch ab. Es ist geschmacklos; die Lösungen seiner Salze schmecken schwach bitter und etwas adstringirend. Aus Salmiaklösung treibt es beim Kochen nur höchst allmälig Spuren von Ammoniak aus. Mit den Säuren bildet es schwach gelblich gefärbte Salze. Seiner Zusammensetzung nach ist es (bei 100° getrocknet) Nitroharmidin, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, $C_{26}H_{10}ClN_3O_6$:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	54,41	C_{26}	53,56
Wasserstoff	3,36	H_{10}	3,42
Chlor	12,07	Cl	12,16
Stickstoff	—	N_3	14,40
Sauerstoff	—	O_6	16,46
			100,00.

Das aus kochenden wässerigen Lösungen der Salze durch Ammoniak gefällte, wie das aus Weingeist umkrystallisirte Chlornitroharmidin enthält lufttrocken 4 Aequivalente Wasser (gefunden 10,89; 11,59; 11,83 pC.; berechnet 10,98 pC.), welche es bei 100° unter Uebergang der hellgelben Farbe in Orangegelb verliert; das getrocknete Chlornitroharmidin läfst bei Behandlung mit Alkohol oder Steinkohlenöl einen rothgelben Rückstand, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure löst es sich vollständig.

Salzsaures Chlornitroharmidin erhält man durch Auflösen der Base in heifsem, mit überschüssiger Salzsäure versetztem Alkohol. Beim Erkalten sondert sich das Salz aus einer nicht allzu concentrirten Lösung in kugeligen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Krystallisationen aus; concentrirtere Lösungen gestehen beim Erkalten gänzlich zu einer gallertartigen, aus verfilzten haarförmigen Krystallen bestehenden Masse. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich; aus der wässerigen Lösung wird durch einen grofsen Ueberschufs von Salzsäure eine gelbe Gallerte gefällt. Chlornatrium fällt aus wässerigen Lösungen der Chlornitroharmidinsalze weifsliche unkrystallinische Flocken. Bei dem Erkalten der Mischung heifser alkoholischer Lösungen von salzsaurem Chlornitroharmidin und Platinchlorid scheidet sich ein Doppelsalz in gelben feinen prismatischen Krystallen aus, welche bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_{26}H_{10}ClN_3O_6$, HCl + $PtCl_2$ ergaben:

Niederschlag, in welchem 12,20 pC. Platin gefunden wurden; der Formel $C_{36}H_{19}J_2NO_6$, ClH + $PtCl_2$ + HO entsprechen 11,95 pC. Hiernach wäre diese neue Verbindung ***Dijodocodein***.

Ueber neue Abkömmlinge der Pikrinsäure.

Nach Gerhardt's Ansichten ist die Pikrinsäure Wasser H_2O_2, worin ein Atom Wasserstoff durch Trinitrophenyl $C_{12}H_2(NO_4)_3$ vertreten ist. Pisani*) hat die Verbindung dieser Atomgruppe mit Chlor dargestellt, und auch das Amid der Pikrinsäure oder Ammoniak, worin 1 Atom Wasserstoff durch jene Atomgruppe vertreten ist, erhalten.

Das ***Pikrylchlorür*** o. ***Trinitrophenylchlorür*** $C_{12}H_2(NO_4)_3$. Cl entsteht bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Pikrinsäure. Erwärmt man gleiche Aequivalente beider Körper gelinde, so tritt heftige Einwirkung ein. Ist die Entwicklung von Chlorwasserstoff beendigt und etwas Phosphoroxychlorid übergegangen, so nimmt man die Retorte vom Feuer, weil bei weiterem Erwärmen sich das Pikrylchlorür unter Bildung einer harzartigen Substanz zersetzen würde; es liefse sich somit das dem Pikrylchlorür noch beigemischte Phosphoroxychlorid von dem ersteren nicht durch Destillation trennen. Das Pikrylchlorür ist fest, gelb, von angenehmem Geruch, löslich in Alkohol und in Aether. Durch Wasser wird es unter Bildung von Chlorwasserstoff und Pikrinsäure zersetzt.

Das ***Pikramid*** $\left.\begin{matrix} C_{12}H_2 & (NO_4)_3 \\ & H \\ & H \end{matrix}\right\}$ N erhält man durch Zusammenreiben von rohem (mit Phosphoroxychlorid gemengtem) Pikrylchlorür mit kohlensaurem Ammoniak in der Kälte, Aus-

*) Compt. rend. XXXIX, 852.

ziehen der Masse mit kochendem Wasser, Waschen des ungelöst bleibenden Amids mit kochendem Wasser und Umkrystallisiren desselben aus Alkohol. Das Pikramid krystallisirt in Platten, welche im durchgelassenen Lichte dunkelgelb erscheinen, im reflectirten Lichte violette Färbung zeigen; gepulvert ist es hellgelb. Es ist in kaltem und heifsem Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Kalilösung zersetzt es in der Hitze unter Entwicklung von Ammoniak, während sich zugleich pikrinsaures Kali bildet. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne Detonation unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Ueber Anisaminsäure.

Zinin*) untersuchte die Einwirkung von Schwefelammonium auf die Nitranissäure $C_{16}H_7(NO_4)O_6$. Ein Theil dieser Säure wurde mit 8 Theilen starken, etwa 90procentigen Weingeistes übergossen, welcher vorher mit Ammoniak gesättigt worden war, und dieses Gemenge mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach 12stündigem ruhigem Stehen hatte sich Alles zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, welche bei dem Kochen unter Entweichen von Schwefelammonium sich braun färbte und viel Schwefel abschied. Die heller gewordene Flüssigkeit wurde filtrirt und zur Entfernung des Weingeistes eingedampft, wobei zuweilen etwas Wasser zugesetzt und der sich abscheidende Schwefel abfiltrirt wurde. Die so erhaltene wässerige Lösung enthielt ein leichtlösliches Ammoniaksalz, dessen Säure auf Zusatz einer stärkeren Säure, namentlich auf Zusatz von

*) Petersb. Acad. Bull. XII, 236.

schied sich ein gelber flockiger, aus mikroscopischen Krystallnadeln bestehender Niederschlag aus. Diese Verbindung wurde nicht ganz frei von überschüssigem Brom erhalten; doch unterliegt nach Fritzsche die Existenz des Bromnitroharmidinbibromürs keinem Zweifel.

Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Chloramyl auf Pflanzenbasen.

H. How*) hat seine schon früher**) in dieser Richtung begonnenen Untersuchungen weiter fortgesetzt.

Einwirkung von Jodäthyl auf Papaverin. — Als Weingeist und dann Jodäthyl mit Papaverin in kleinen Krystallen in einer Glasröhre zusammen gebracht wurden, begann sofort Auflösung der Base, welche rasch vollständig eintrat, als die zugeschmolzene Glasröhre in siedendes Wasser getaucht wurde. Nach halbstündigem Erhitzen zeigte sich keine Bildung von Krystallen, auch nicht bei dem nachherigen Erkalten. Nach dem Abdestilliren des gröfseren Theils der so erhaltenen Flüssigkeit wurde der Rückstand zu einer krystallinischen Masse, welche in heifsem Wasser und in Weingeist löslich war. Bei dem Erkalten einer Lösung dieser Masse in wasserfreiem Weingeist bildeten sich rhombische Krystalle von jodwasserstoffsaurem Papaverin (gefunden 27,02 pC. Jod; berechnet nach der Formel $C_{40}H_{21}NO_8$, HJ 27,21 pC.). Das Papaverin zersetzt also unter obigen Umständen das Jodäthyl, entweder unter Bildung von Alkohol oder (da auch bei Anwendung wasserfreier Substanzen ein Theil das Papaverins

*) Edinb. R. Soc. Transactions XXI, part 1; Chem. Gaz. 1854, 321. 341. 365.

**) Diese Annalen LXXXVIII, 336.

zu jodwasserstoffsaurem Salz wurde) von Aether, wahrscheinlich entsprechend den Gleichungen:

$C_{40}H_{21}NO_8 + C_4H_5J + 2\,HO = C_{40}H_{21}NO_8, HJ + C_4H_6O_2$;

$C_{40}H_{21}NO_8 + C_4H_5J + C_4H_6O_2 = C_{40}H_{21}NO_8, HJ + 2\,C_4H_5O$.

How theilt über das jodwasserstoffsaure Papaverin noch Folgendes mit. Es ist sehr leichtlöslich in siedendem Wasser; beim Abkühlen wird die Lösung sofort milchig und ein Oel scheidet sich dann ab, welches nach einigen Stunden zu sternförmig gruppirten farblosen Nadeln wird. Es löst sich auch in Weingeist, in wasserfreiem jedoch, wenn es einmal krystallinische Form angenommen hat, erst bei längerem Kochen; bei dem Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in farblosen rhombischen Krystallen aus. Im trockenen Zustand auf 100° erhitzt, färbt sich das jodwasserstoffsaure Papaverin unter einigem Gewichtsverlust braun, und läfst alsdann bei dem Behandeln mit heifsem Wasser einen braunen harzartigen Rückstand.

Einwirkung von Jodäthyl auf Narcotin. — In einer zugeschmolzenen Glasröhre wurde fein gepulvertes Narcotin mit wasserfreiem Weingeist und Jodäthyl eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt; das Narcotin löste sich bald auf. Bei dem Erkalten schieden sich Gruppen farbloser vierseitiger Prismen aus, welche sich als unverändertes Narcotin auswiesen; die Flüssigkeit gab, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls und Alkohols, bei Behandeln mit heifsem Wasser nur wenig ungelöst bleibendes Narcotin, während jodwasserstoffsaures Narcotin sich auflöste. Dieses Salz scheidet sich aus einer concentrirten Lösung als ein Oel aus, welches nicht erstarrt, und bei freiwilligem oder bei 100° vorgenommenem Verdunsten der Lösung bleibt es auch als eine ölige Masse zurück, welche aus den Lösungen in Alkohol oder in Aether nicht krystallisirt. Dafs in diesem Salz Narcotin enthalten ist, bewies How, indem er es durch Behandlung mit

salpetersaurem Silber und dann mit Salzsäure, und Zusatz von Platinchlorid zu der klaren Flüssigkeit (unter Anwendung verdünnter Flüssigkeiten und in der Kälte) in das Doppelsalz des salzsauren Salzes mit Platinchlorid überführte, welches sich als ein amorpher gelber Niederschlag ausschied und nach dem Trocknen 15,88 pC. Platin ergab; nach der Formel $C_{46}H_{25}NO_{14}$, $HCl + PtCl_2$ berechnen sich 15,81 pC.

Einwirkung von Jodäthyl auf Cotarnin. — Cotarnin wurde, in derselben Weise behandelt, vollständig zu jodwasserstoffsaurem Salz, welches nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols und Jodäthyls als eine rothbraune ölige, in heifsem Wasser leicht lösliche, in kaltem Wasser unlösliche Masse zurück blieb, die sich nicht in den krystallinischen Zustand überführen liefs. Das Salz wurde in der oben angegebenen Weise in das Platindoppelsalz umgewandelt, welches sich als eine blafsgelbe amorphe Substanz ausschied und 22,38 pC. Platin ergab; die Formel $C_{24}H_{18}NO_6$, $HCl + PtCl_2$ erfordert 22,57 pC.

Einwirkung von Jodäthyl auf Strychnin. — Jodäthyl wirkt auf fein gepulvertes Strychnin rasch ein; die Einwirkung wird noch erleichtert durch Gegenwart von Weingeist. Wird das Strychnin mit Weingeist und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre 20 Minuten lang auf 100° erhitzt, so ist die Einwirkung vollendet; ein schweres, schon dem Aussehen nach von Strychnin verschiedenes krystallinisches Pulver bildet sich. Aus der Lösung in siedendem Wasser scheidet sich das neugebildete Product in seideartigen weifsen Nadeln ab, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{46}H_{27}N_2O_4J$ ergaben:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	56,27	C_{46}	56,31
Wasserstoff	5,60	H_{27}	5,50
Stickstoff	—	N_2	5,71
Sauerstoff	—	O_4	6,55
Jod	25,98	J	25,93
			100,00.

Es hat sich also *jodwasserstoffsaures Aethylstrychnin* gebildet:

$$C_{42}H_{22}N_2O_4 + C_4H_5J = C_{42}\,{}^{H_{21}}_{(C_4H_5)}N_2O_4, HJ.$$

Dieses Salz krystallisirt wasserfrei. Es löst sich in etwa 50 bis 60 Theilen siedenden Wassers, in etwa 170 Theilen Wasser von 15°; aus einer mäfsig concentrirten Lösung scheidet es sich in glänzenden weifsen vierseitigen Prismen ab. Es löst sich auch in rectificirtem Weingeist und krystallisirt aus dieser Lösung in kurzen prismatischen Krystallen. Es ändert sich nicht an der Luft; bei 100° verliert es Nichts an Gewicht, färbt sich aber etwas, und bei höherer Temperatur schmilzt es und schwärzt es sich, unter Ausstofsung dicker alkalisch reagirender und unangenehm riechender Dämpfe und Bildung eines gelben ölartigen Sublimats. Kali und Ammoniak scheiden aus diesem Salz die Base nicht ab; doch löst es sich in alkalischen Flüssigkeiten weniger als in reinem Wasser, und Kali fällt es aus der kalten wässerigen Lösung sogleich, Ammoniak scheidet es aus einer concentrirten siedenden wässerigen Lösung in Nadeln ab.

Salpetersaures Aethylstrychnin erhält man bei Mischung warmer verdünnter Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und dem vorhergehenden Salz. Es löst sich leicht in siedendem Wasser, sehr wenig nur in kaltem. Im reinen Zustand krystallisirt es aus der wässerigen Lösung in wasserfreien farblosen, das Licht stark brechenden Prismen von der Zusammensetzung $C_{46}H_{26}N_2O_4$, HO, NO_5 (gefunden 64,60 pC. Kohlenstoff und 6,53 pC. Wasserstoff; berechnet 64,94 und 6,35).

Chromsaures Aethylstrychnin. Neutrales und saures chromsaures Kali geben mit Salzen des Aethylstrychnins Niederschläge, das erstere selbst in verdünnten Lösungen gelbe kurze prismatische Krystalle, das letztere Büschel seideartiger Nadeln. Das zweifach-chromsaure Aethylstrychnin schei-

det sich aus der Mischung concentrirter Lösungen eines Aethylstrychninsalzes und von zweifach-chromsaurem Kali in schönen goldgelben durchsichtigen Tafeln ab, aus der Mischung verdünnterer Lösungen in büschelförmig vereinigten Nadeln; es löst sich leicht in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Bei 100° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{46}H_{26}N_2O_4$, HO, CrO_3 + HO, CrO_3:

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	57,15		C_{46}	57,33
Wasserstoff	5,91		H_{28}	5,81
Stickstoff	—		N_2	5,81
Sauerstoff	—		O_6	29,99
Chromsäure	20,86	20,88	2 CrO_3	21,06
				100,00.

Es ist somit dem zweifach-chromsaurem Kali nicht entsprechend zusammengesetzt, wenn man nicht 1 Atom Wasser als noch bei 100° zurückgehaltenes Krystallisationswasser betrachten will. Bei 100° getrocknet verlor das Salz 3,43 bis 3,77 pC.; 3,60 berechnet sich für weggehende 2 Atome Wasser.

Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und dann von Salzsäure zu einer warmen Lösung des jodwasserstoffsauren Aethylstrychnins und nachherigen Zusatz von Platinchlorid zu der klaren Flüssigkeit wird das Platindoppelsalz als ein gelber molkiger, nach einigen Stunden krystallinisch werdender Niederschlag erhalten; aus verdünnteren Lösungen scheidet es sich sofort krystallinisch in sternförmigen Aggregaten aus. Es krystallisirt wasserfrei und hat die Zusammensetzung $C_{46}H_{26}N_2O_4$, HCl + $PtCl_2$ (gefunden 17,46 pC. Platin, berechnet 17,37). — Wird in ähnlicher Weise unter Anwendung von Goldchlorid verfahren, so erhält man einen molkigen, in siedendem Wasser löslichen Niederschlag, und aus dieser Lösung scheiden sich farblose glänzende Prismen des Gold-

doppelsalzes aus. Mit Quecksilberchlorid giebt das salzsaure Salz einen weifsen molkigen Niederschlag, welcher aus der Lösung in heifsem Wasser in weifsen Nadeln krystallisirt.

Salzsaures Aethylstrychnin ist ein leichtlösliches, in Nadeln krystallisirendes Salz; *schwefelsaures* ist weniger löslich (eine saure Lösung giebt perlglänzende Nadeln und Flocken, vielleicht ein saures Salz); *oxalsaures*, in ähnlicher Weise dargestellt, hat ein ähnliches Aussehen; das *essigsaure* Salz bleibt beim Abdampfen seiner Lösung bei 100° als eine durchscheinende gummiartige Masse zurück.

Kohlensaures Aethylstrychnin. — Wird feuchtes kohlensaures Silberoxyd zu jodwasserstoffsaurem Aethylstrychnin, das mit etwas Wasser bedeckt ist, gesetzt, so tritt Zersetzung ein, die bei Umschütteln rasch vollständig ist. War keine Erwärmung angewendet worden, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, die indefs bei längerer Berührung mit dem überschüssigen kohlensauren Silberoxyd oder beim Erwärmen sich weingelb färbt. Sie enthält kohlensaures Aethylstrychnin, zersetzt sich aber beim Abdampfen bei 100° oder im luftleeren Raum, unter Hinterlassung eines gefärbten krystallinischen Rückstandes, der sich in Wasser theilweise löst (die Lösung enthält Kohlensäure und Aethylstrychnin) und weifsliche Flocken ungelöst hinterläfst, welche eine neue, nicht näher untersuchte Base zu sein scheinen. — Wird in die nach der eben angegebenen Art erhaltene Lösung von kohlensaurem Aethylstrychnin Kohlensäuregas eingeleitet und die von einer sich bildenden Trübung abfiltrirte Flüssigkeit im leeren Raum oder bei 100° zur Trockne gebracht, so erhält man zweifachkohlensaures Aethylstrychnin als einen fast weifsen krystallinischen Rückstand. Dieses löst sich leicht in Wasser, ist indessen nicht zerfliefslich; seine Lösung reagirt stark alkalisch. Es löst sich leicht in wasserfreiem Weingeist, und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether bald in farblosen pris-

matischen Krystallen ausgeschieden. Nach dem Gehalt an Kohlensäure (gefunden 10,62 und 10,44 pC.; berechnet 10,37) ist es $C_{46}H_{26}N_2O_4$, HO, CO_2 + HO, CO_2.

Bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf festes jodwasserstoffsaures Aethylstrychnin wird die Base abgeschieden, welche eine purpurrothe Lösung bildet. Bei freiwilligem Verdunsten der letzteren bleibt eine purpurfarbige krystallinische Masse, welche etwas Kohlensäure enthält und sich in wenig Wasser löst, unter Zurücklassung einer geringen Menge eines flockigen Rückstands. Der durch Verdunsten im leeren Raum erhaltene Rückstand löst sich vollständig in heifsem wasserfreiem Weingeist zu purpurfarbiger Flüssigkeit; aus dieser Lösung scheidet sich das *Aethylstrychninhydrat* in farblosen kleinen prismatischen Krystallen ab, welche (im leeren Raum getrocknet) die Zusammensetzung $C_{46}H_{26}N_2O_4$, HO + 4 HO ergeben (gefunden 68,13 pC. Kohlenstoff und 8,19 pC. Wasserstoff; berechnet 67,81 und 7,61). Zusatz von Aether zu einer kalten Lösung dieser getrockneten Verbindung in wasserfreiem Weingeist bewirkt die Ausscheidung einer Gallerte, welche beim Umrühren zu einer krystallinischen Masse wird. Das Aethylstrychninhydrat verliert sein Krystallwasser bei 100° nicht; bei dieser Temperatur geht aber die Zersetzung rascher vor sich und es braust dann mit Säuren auf. Seine frisch bereitete Lösung ist purpurroth, schmeckt sehr bitter und reagirt stark alkalisch; sie giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium erst beim Erhitzen Niederschläge; sie giebt mit schwefelsaurer Magnesia in der Kälte einen flockigen Niederschlag und fällt die Lösungen schwerer Metalloxyde und der Thonerde sogleich; beim Kochen entwickelt sie den Geruch nach einer flüchtigen Base. Wird die wässerige Base oder ihr kohlensaures Salz mit Schwefelwasserstoff behandelt und die Flüssigkeit dann stehen gelassen, so bildet sich darin ein unterschwefligsaures Salz, welches krystallinisch erhalten wer-

den kann. — Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt das Aethylstrychnin dieselbe Reaction, wie Strychnin.

Wird jodwasserstoffsaures Aethylstrychnin mit einem Ueberschufs von Natron-Kalk destillirt, so geht ein schweres Oel über, welches theilweise in Säuren löslich ist; die salzsaure Lösung des löslichen Theils giebt mit Platinchlorid ein unkrystallinisches Doppelsalz. Die hier gebildete Base konnte wegen Mangels an Material nicht genauer untersucht werden.

Bei der *Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylstrychnin* in zugeschmolzenen Röhren bei 100° bei Gegenwart von Weingeist bildet sich das jodwasserstoffsaure Salz der letzteren Base, welches beim Erkalten auskrystallisirt, und noch ein anderes Product von basischer Natur, welches nicht genauer untersucht wurde.

Einwirkung von Chloramyl auf Strychnin. — Chloramyl wirkt auf Strychnin in ähnlicher Weise, doch langsamer, ein, wie Jodäthyl. Fein gepulvertes Strychnin wurde mit Chloramyl und wasserfreiem Weingeist in einer zugeschmolzenen Röhre gegen 100 Stunden lang auf 100° erhitzt; die entstandene ölige Flüssigkeit schied beim Erkalten Nichts aus und hinterliefs beim Abdestilliren des Weingeistes und Chloramyls eine dickliche Masse, welche zu einem krystallinischen Rückstand eintrocknete. Dieser ist das salzsaure Salz von *Amylstrychnin*, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Seine Zusammensetzung ist (nach dem Trocknen bei 100°) $C_{52}H_{33}N_2O_4Cl + HO$:

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	69,16	69,58	C_{52}	69,41
Wasserstoff	7,80	7,88	H_{34}	7,56
Stickstoff	—	—	N_2	6,22
Sauerstoff	—	—	O_5	8,92
Chlor	8,03		Cl	7,89
				100,00.

Die Bildung dieser Verbindung erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{42}H_{32}N_2O_4 + C_{10}H_{11}Cl = C_{42}\overset{H_{21}}{(C_{10}H_{11})}N_2O_4, HCl.$$

Das aus wässeriger Lösung krystallisirte Salz hält noch bei 100° getrocknet 1 Atom Wasser zurück; lufttrocken enthält es noch weitere 7 Atome Wasser (Trockenverlust bei 100° gefunden 12,54 pC., berechnet 12,29). Das wasserhaltige salzsaure Amylstrychnin krystallisirt aus der wässerigen Lösung in dicken farblosen schief-rhombischen Prismen, welche im trocknen Zustand Fettglanz zeigen. Seine wässerige Lösung wird durch verdünnte Kalilösung oder wässeriges Ammoniak erst nach langer Zeit gefällt; durch concentrirte Kalilösung wird das Salz unverändert niedergeschlagen. Seine wässerige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag, welcher in siedendem Wasser nur schwierig löslich ist und beim Erkalten der Lösung sich in einzelnen kleinen Krystallen ausscheidet; mit Goldchlorid giebt sie einen unlöslichen amorphen gelben Niederschlag; mit Platinchlorid einen blafsgelben unkrystallinischen Niederschlag, welcher nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte.

Zweifach-chromsaures Amylstrychnin wurde aus der Lösung des salzsauren Salzes durch zweifach-chromsaures Kali als ein krystallinisches, in siedendem Wasser lösliches, gelbes Salz gefällt; bei 100° getrocknet ergab es 19,63 pC. Chromsäure; nach der Formel $C_{42}H_{32}N_2O_4$, HO, CrO_3 + HO, CrO_3 berechnen sich 19,37 pC.

Salpetersaures Amylstrychnin wurde durch Zersetzung des salzsauren Salzes mittelst salpetersauren Silberoxyds erhalten. Es ist löslicher als das salpetersaure Aethylstrychnin, in kaltem Wasser indefs auch nicht sehr löslich. Aus der Lösung in heifsem Wasser krystallisirt es in strahlenförmig vereinigten farblosen Nadeln, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{42}H_{32}N_2O_4$, HO, NO_5 + HO haben (gefunden 65,32 pC.

Kohlenstoff und 7,26 Wasserstoff; berechnet 65,54 und 7,14) und lufttrocken noch weitere 10 Atome Wasser (entsprechend 15,90 pC.) enthalten.

Das salzsaure Salz giebt, mit Silberoxyd und Wasser in Berührung, eine stark alkalische purpurfarbene Flüssigkeit, welche sich der Lösung des Aethylstrychnins ganz ähnlich verhält.

Bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf salzsaures Amylstrychnin scheint Strychnin regenerirt zu werden; geht die Einwirkung längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren bei 100° vor sich, so scheint tiefer eingreifende Zersetzung einzutreten.

How zieht aus diesen Untersuchungen die Schlufsfolgerung, das Aethylstrychnin und das Amylstrychnin seien Hofmann's zusammengesetzten Ammoniumbasen analog, und in ihrer Constitution von dem Strychnin ganz verschieden. Letzteres, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, betrachtet er als von Ammoniak H_3N sich ableitend, in der Art, dafs an der Stelle der 3 Atome Wasserstoff die Atomgruppe $C_{42}H_{22}NO_4$ stehe. Aethylstrychnin und Amylstrychnin seien dagegen von Ammonium H_4N abzuleiten, in der Art, dafs von den 4 Atomen Wasserstoff 3 durch die Atomgruppe $C_{42}H_{22}NO_4$ vertreten seien, das vierte durch ein Alkoholradical C_nH_{n+1}. Er schlägt auch defshalb vor, die letzteren Basen als Aethylstrychnium und Amylstrychnium zu bezeichnen, und die Formeln der von ihm untersuchten Verbindungen wären nach dieser Auffassungsweise:

Jodäthylstrychnium		$C_{46}H_{27}N_2O_4J$
Aethylstrychnium-Oxydhydrat,	krystall.	$C_{46}H_{27}N_2O_4O$, HO + 3 aq.
Salpeters. Aethylstrychniumoxyd,	„	$C_{46}H_{27}N_2O_4NO_5$
Zweifach-chroms. „	bei 100° getr.	$C_{46}H_{27}N_2O_4CrO_4$, $HCrO_4$
„ „ „	krystall.	$C_{46}H_{27}N_2O_4CrO_4$, $HCrO_4$ + 2 aq.
Zweifach-kohlens. „	getrocknet	$C_{46}H_{27}N_2O_4CO_3$, HCO_3
Platindoppelsalz	krystallisirt	$C_{46}H_{27}N_2O_4Cl$, $PtCl_2$

Chlor-Amylstrychnium,	bei 100° getr.	$C_{32}H_{22}N_2O_4Cl$, HO
„ „	krystallisirt	$C_{32}H_{22}N_2O_4Cl$, HO + 7 aq.
Salpeters. Amylstrychniumoxyd,	b. 100° getr.	$C_{32}H_{22}N_2O_4NO_6$, HO
„ „	krystallisirt	$C_{32}H_{22}N_2O_4NO_6$, HO + 10 aq.
Zweifach-chroms. „	bei 100° getr.	$C_{32}H_{22}N_2O_4CrO_4$, $HCrO_4$.

Ueber einige neue Abkömmlinge des Chloroforms.

Williamson*) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche Kay über einige Zersetzungen des Chloroforms anstellte. Es wurde hier namentlich durch die Einwirkung von 3 Aeq. Aethyloxyd-Natron $C_4\frac{H_5}{Na}O_2$ auf 1 Aeq. Chloroform C_2HCl_3 ein Zersetzungsproduct von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$ erhalten, welches sich betrachten lasse als Chloroform, dessen 3 Atome Chlor durch 3 Atome einer Verbindung $C_4H_5O_2$ ersetzt seien, oder als 3 Atome Alkohol, in welchen zusammen 3 Atome Wasserstoff durch 1 Atom C_2H ersetzt seien.

Einem Aequivalent Chloroform wurden allmälig drei Aequivalente trockenes gepulvertes Aethyloxyd-Natron zugesetzt, wo heftige Einwirkung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eintrat; durch Abdestilliren der Flüssigkeit von dem Rückstand (Chlornatrium) und wiederholte fractionirte Destillation wurden drei Flüssigkeiten erhalten, nämlich eine geringe Menge einer bei 50 bis 60° siedenden, nach Aether riechenden Flüssigkeit, eine gröfsere Menge (etwa $\frac{2}{3}$ des Ganzen) einer gröfstentheils aus Alkohol bestehenden und bei 77 bis 78° übergehenden Flüssigkeit, und einer kleinen Menge (etwa $\frac{1}{3}$) einer bei 145 bis 145°,3 übergehenden Flüssigkeit. Auch bei dem Verfahren, wasserfreien Weingeist mit Na-

*) London R. Soc. Proceedings VII, 135.

trium zu sättigen, dann Chloroform zuzusetzen, so dafs die Flüssigkeit noch alkalisch blieb, dann wieder Natrium zuzugeben und dieses zu wiederholen bis die Ausscheidung von Chlornatrium sehr voluminös wurde, dann abzudestilliren, dem Rückstand frisches Chloroform zuzusetzen und abzudestilliren, das erste Destillat wiederum mit Natrium zu versetzen und dann mit dem letzten Destillat zu behandeln — wurden ähnliche Resultate erhalten, und das wenigst flüchtige Zersetzungsproduct zeigte den Siedepunkt 146°. In gröfserer Menge wurde das Letztere erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 12 Unzen festem Kalihydrat und 20 Unzen Aetzkalk mit 3 Pinten wasserfreiem Weingeist, allmäligen Zusatz von 6 Unzen Chloroform und 2stündiges Erhitzen, Abdestilliren der Flüssigkeit, Rectificiren des Destillats und Abscheiden des bei 146° siedenden.

Der bei 145 bis 146° siedende Körper ist eine farblose, in Wasser nur sehr wenig lösliche Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch und 0,8964 spec. Gewicht; seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{16}O_4$, und auch die Dampfdichte entspreche sehr nahe dieser Formel; er bleibt bei — 18° noch flüssig; er ist leicht entzündlich und brennt ohne vielen Rauch.

Mit Phosphorsuperchlorid giebt diese Verbindung eine schwere Flüssigkeit von dem Geruch des Chloroforms. Bei längerem Sieden der Verbindung in alkoholischer Lösung mit festem Kalihydrat bildet sich etwas Ameisensäure. Wird zu der Verbindung eine äquivalente Gewichtsmenge trockenes salzsaures Gas zugeleitet, so entsteht unter Wärmeentwicklung und bräunlicher Färbung eine neutrale Flüssigkeit, deren Siedepunkt von 20 bis 100° steigt. Bei Zuleiten von 2 Aequivalenten salzsauren Gases entsteht eine rauchende, stark saure Flüssigkeit, die bei dem Erhitzen Dämpfe von Salzsäure ausstöfst und einen von 56 bis 88° steigenden Siedepunkt zeigt; das bei 56 bis 70° Uebergehende ergab nach dem Waschen

mit Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Natron und Entwässern mit trockenem Chlorcalcium den Siedepunkt 55,5 bis 56° und die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{10}$.

Bei Versuchen, die zwischen C_2HCl_3 und $C_{14}H_{16}O_6$ intermediären Verbindungen $C_6H_6O_2Cl_2$ und $C_{10}H_{11}O_4Cl$ durch allmälig gesteigerten Zusatz von trockenem gepulvertem Aethyloxyd-Natron zu stark überschüssigem Chloroform darzustellen wurde indefs stets nur die Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$ erhalten.

In entsprechender Weise läfst sich durch Einwirkung von 1 Aeq. Chloroform auf 3 Aeq. Amyloxyd-Natron eine bei 260 bis 270° siedende, der Aethylverbindung $C_{14}H_{16}O_6$ entsprechende Amylverbindung erhalten, deren Reinigung indessen dadurch erschwert wird, dafs sie selbst bei der Destillation in Wasserstoffgas theilweise zersetzt wird.

Ueber phosphorigsaures Aethyloxyd

hat Williamson*) Folgendes als die Resultate einer von Railton ausgeführten Untersuchung angegeben.

Die neue Verbindung bildet sich bei Einwirkung von 1 Atom Phosphorchlorid PCl_3 auf 3 Atome wasserfreien Weingeistes. Das Phosphorchlorid wird dem Alkohol in einer mit einer Kältemischung umgebenen Retorte tropfenweise zugesetzt, die Mischung dann einige Zeit gelinde erwärmt, so dafs das Verdampfende condensirt wird und in die Retorte zurück fliefst, und dann der Destillation unterworfen (in der Retorte bleiben phosphorige Säure und andere Producte), wobei das zwischen 140 und 196° Uebergehende besonders gesammelt wird. Diese Flüssigkeit wird rectificirt, und das bei 188 bis 191° Uebergehende ist phosphorigsaures Aethyloxyd. — Mit Leichtigkeit wird die letztere Verbindung erhalten durch Einwirkung von 1 Atom Phosphorchlorid PCl_3 auf 3 Atome Aethyl-

*) London R. Society's Proceedings VII, 131.

oxyd-Natron $C_4 \begin{matrix} H_5 \\ Na \end{matrix} O_2$. In eine tubulirte Retorte bringt man Aether (um die Einwirkung der beiden andern Substanzen zu mäfsigen, die sonst unter Feuererscheinung vor sich gehen kann), dann setzt man das Aethyloxyd-Natron zu und läfst das Phosphorchlorid mittelst eines zu einer sehr feinen Spitze ausgezogenen Trichters tropfenweise zufliefsen; die Retorte mufs kalt gehalten und häufig geschüttelt werden. Nach Zusatz des Phosphorchlorids wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in einem Oelbade, dessen Temperatur man bis zu 240° steigen läfst, destillirt. Das letztere, in einer trockenen Vorlage aufgefangene Destillat wird in einer Wasserstoffgasatmosphäre rectificirt, da es beim Erhitzen in Berührung mit atmosphärischer Luft sich leicht zersetzt; das bei 188° Uebergehende ist phosphorigsaures Aethyloxyd, welches in einer Wasserstoffatmosphäre den niedrigeren Siedepunkt 188°, in atmosphärischer Luft den höheren Siedepunkt 191° zeigt.

Das phosphorigsaure Aethyloxyd bildet sich im letzteren Falle entsprechend der Gleichung

$$3\ C_4 \begin{matrix} H_5 \\ Na \end{matrix} O + PCl_3 = 3\ NaCl + 3\ C_4H_5O,\ PO_3.$$

Es riecht sehr unangenehm; sein spec. Gewicht ist 1,075. Es ist löslich in Wasser, in Alkohol und in Aether. In Berührung mit Luft zersetzt es sich allmälig; es brennt mit bläulich-weifser Flamme. Seine Zusammensetzung ist $3\ C_4H_5O$, PO_3:

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	42,91	42,89	C_{12}	43,11
Wasserstoff	8,87	9,03	H_{15}	8,98
Phosphor	18,92	19,10	P	19,16
Sauerstoff	—	—	O_6	28,75
				100,00.

Die Dampfdichte, zur Verhütung von Zersetzung in einem vorher mit Wasserstoffgas gefüllten Ballon vorgenommen, wurde = 5,800 und 5,877 gefunden; sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume = 5,763.

Bei dem Kochen des phosphorigsauren Aethyloxyds mit concentrirter Barytlösung wird es unter Bildung von Alkohol und phosphorigsaurem Salz zersetzt. Wirkt auf 1 Atom des phosphorigsauren Aethyloxyds 1 Atom Baryt ein, so entsteht ein beim Verdunsten der Lösung krystallisirendes Salz $2\,C_4H_5O$, BaO, PO_3 (gefunden 20,35 pC. Kohlenstoff, 5,36 Wasserstoff, 36,88 Baryt; berechnet 24,16 pC. Kohlenstoff, 5,05 Wasserstoff, 37,09 Baryt); bei Einwirkung von 2 Atomen Baryt entsteht ein nicht krystallisirendes neutrales weifses Salz, nach Williamson's Vermuthung C_4H_5O, 2 BaO, PO_3; und bei Anwendung von überschüssigem Baryt schlägt sich beim Sieden ein weifses Salz nieder, welches vermuthlich HO, 2 BaO, PO_3 ist.

Eine entsprechende Amylverbindung entsteht in ähnlicher Weise bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Amyloxyd-Natron. Ihre Zusammensetzung ist $3\,C_{10}H_{11}O$, PO_3. Auch sie wird beim Erhitzen in Berührung mit atmosphärischer Luft leicht zersetzt; beim Erhitzen in Wasserstoffgas ist sie beständiger und siedet dann bei 236°. Sie ist löslich in Aether und in Alkohol, aber nur sehr wenig löslich in Wasser.

Aetherbildung durch Jodquecksilber.

Wird, nach Reynoso*), Jodquecksilber, das durch doppelte Zersetzung dargestellt, gewaschen und getrocknet wurde, mit wasserfreiem Alkohol in eine Glasröhre ein-

*) Compt. rend. XXXIX, 696.

geschmolzen 4 bis 5 Stunden lang auf 240° erhitzt, so wird ein grofser Theil des Alkohols ohne Schwärzung zu Aether. Das Jodquecksilber wird dabei nicht chemisch verändert; es krystallisirt zum Theil und eine kleine Menge desselben bleibt in dem unzersetzten Alkohol gelöst. Wird die Glasröhre mit Jodquecksilber und Alkohol auf 300° erhitzt, so geht tiefer gehende Zersetzung unter Schwärzung vor sich, und man thut dann wohl, die Röhre weit weg zu werfen, weil es gefährlich wäre, sie in der Nähe öffnen zu wollen.

Ueber die Zersetzung des Bromäthyls durch Kali und Alkohol.

Berthelot*) hat hierüber Versuche angestellt.

Dafs bei Einwirkung von Chloräthyl auf eine alkoholische Kalilösung gewöhnlicher Aether entsteht, hatte bereits Balard gefunden. Berthelot fand, dafs dasselbe auch bei Anwendung von Bromäthyl der Fall ist. Bromäthyl, mit einer alkoholischen Kalilösung in Glasröhren eingeschmolzen 8 bis 10 Stunden auf 100° erhitzt, wird vollständig unter Bildung von Aether zersetzt.

Die Bildung von Aether, welche hier stattfindet, läfst sich in zweierlei Weise auffassen. Entweder geht die Zersetzung nur zwischen dem Kali und dem Bromäthyl vor sich, der Alkohol wirkt nur als Lösungsmittel und der Aether ist C_4H_5O :

$$C_4H_5Br + KO = C_4H_5O + BrK,$$

oder der Alkohol nimmt selbst Theil an der Zersetzung und

*) J. pharm. [3] XXVI, 25.

der Aether ist, Williamson's und Gerhardt's Ansichten entsprechend, $C_8H_{10}O_2$:

$$C_4H_5Br + C_4H_6O_2 + KO = C_8H_{10}O_2 + BrK + HO.$$

Folgende Versuche entscheiden für die letztere Auffassung.

22 Grm. Bromäthyl gaben, durch 15 Grm. Kali und 12 Grm. wasserfreien Weingeist zersetzt, 12 Grm. Aether. Nach der ersteren Auffassung sollten aus 22 Grm. Bromäthyl nur 7½ Grm. Aether entstehen; nach der letzteren müfsten daraus 15 Grm. Aether sich bilden.

Wird Bromäthyl mit weniger als einer äquivalenten Menge Alkohol und überschüssigem Kali erhitzt, so bleibt ein Theil des Bromäthyls unzersetzt.

Wird Bromäthyl mit Kali und Holzgeist erhitzt, so nimmt letzterer nachweislich Antheil an der Zersetzung; es bildet sich nämlich Aethylmethyläther.

Berthelot beschreibt noch folgendes Verfahren als geeignet, den Aether wieder in Alkohol umzuwandeln. Wird 1 Gewichtstheil Aether mit 3 Gewichtstheilen Buttersäure und 7 bis 8 Gewichtstheilen Schwefelsäure destillirt, so geht Wasser, eine geringe Menge Buttersäure und eine reichliche Menge buttersaures Aethyloxyd über, während sich zugleich ölbildendes Gas entwickelt. Die Einwirkung beginnt bei 170°; bei dieser Temperatur schwärzt sich die Mischung und beginnt gleichzeitig das Uebergehen von buttersaurem Aethyloxyd und die Entwicklung von ölbildendem Gas; die Temperatur steigt allmälig auf 200°; über 215° erhitzt man nicht, weil hier die Masse sich verkohlt und teigig wird. Das übergegangene buttersaure Aethyloxyd läfst sich dann durch 15stündiges Erhitzen mit Kali in zugeschmolzenen Röhren vollständig zerlegen, und Alkohol wird regenerirt.

Ueber chlorhaltige Abkömmlinge des Schwefelmethyls und Schwefeläthyls.

Riche*) hat die Einwirkung des Chlors auf die Verbindungen des Schwefels mit Methyl und mit Aethyl genauer untersucht und die von Regnault**) erhaltenen Resultate erweitert.

Einwirkung des Chlors auf Schwefelmethyl C_2H_6S. — Chlor wirkt auf Schwefelmethyl äufserst heftig ein, so dafs namentlich im Anfang grofse Vorsicht anzuwenden ist. Bei dem Eintröpfeln von Schwefelmethyl in einen mit trockenem Chlorgas gefüllten Kolben entsteht eine rothe Flamme, Bildung einer grofsen Menge Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle. Läfst man Chlorgas blasenweise in Schwefelmethyl eintreten, so bewirkt jede Blase eine Entzündung unter Abscheidung einer kohligen Substanz. Um eine allzu tief eingreifende Zersetzung zu vermeiden, mufs man das Schwefelmethyl in einer Retorte durch Umgebung mit kaltem Wasser oder besser mit Eis kühl halten und das vollständig getrocknete Chlorgas nur äufserst langsam zutreten lassen, so dafs das Ende des Zuleitungsrohrs 3 bis 4 Centimeter von der Oberfläche der Flüssigkeit absteht; die Einwirkung geht alsdann regelmäfsig vor sich und man verliert Nichts von den sich bildenden Producten.

Regnault hatte als Product der ersten Einwirkung von Chlor auf Schwefelmethyl die Bildung einer schweren ölartigen Flüssigkeit beobachtet; Riche erhielt in der eben angegebenen Weise dasselbe Product, dessen Menge in dem Mafse zunimmt als die Einwirkung des Chlors fortdauert.

*) Compt. rend. XXXIX, 910; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLIII, 283.
**) Diese Annalen XXXIV, 24.

Es enthält im rohen Zustand Chlorwasserstoff und unverändertes Schwefelmethyl aufgelöst, und verändert sich dann bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefäfsen rasch, indem es sich schwärzt und zähflüssig wird. Diese Veränderung tritt nicht ein, wenn durch Erwärmen des rohen Products auf 50 bis 60° und Durchleiten eines raschen Stroms von getrocknetem kohlensaurem Gas jene Verunreinigungen beseitigt wurden. Die gereinigte Substanz bildet ein gelbes, stark und unangenehm riechendes Oel von gröfserem specifischem Gewicht als das des Wassers; die Zusammensetzung ist C_2H_2ClS, die des einfach-gechlorten Schwefeläthyls.

	Gefunden				Berechnet	
Kohlenstoff	18,74	19,32	18,71	—	C_2	18,18
Wasserstoff	3,81	3,25	3,19	—	H_2	3,03
Chlor	—	—	—	53,22	Cl	54,54
Schwefel	—	—	—	—	S	24,25
						100,00.

Bei der Destillation dieser Flüssigkeit geht sie theilweise über, aber eine erhebliche Menge zersetzt sich und hinterläfst einen kohligen Rückstand.

Während bei niedriger Temperatur und im zerstreuten Lichte nur 1 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird, bedingt höhere Temperatur und directes Sonnenlicht das Eintreten mehrerer Atome Chlor an die Stelle von Wasserstoff. Läfst man im diffusen Lichte Chlor in die eben beschriebene Verbindung eintreten, so findet wiederum lebhafte Einwirkung statt, die sich bis zur Entzündung steigern kann; man kühlt defshalb auch hier wieder zuerst die Flüssigkeit ab und läfst das Zuleitungsrohr für das Chlorgas nicht in die Flüssigkeit eintauchen; gegen das Ende der Einwirkung läfst man das Chlor in die Flüssigkeit selbst eintreten und kann selbst den Strom von Chlorgas ziemlich rasch sein lassen. So wie das Chlorgas nicht mehr absorbirt wird, unterbricht man die Ein-

wirkung und leitet einen Strom von getrocknetem Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit, um den gebildeten Chlorwasserstoff und das überschüssige Chlor auszutreiben. Man erhält auf diese Weise ein schweres gelbes, bei hoher Temperatur siedendes und dabei sich theilweise zersetzendes Oel von der Zusammensetzung C_2HCl_3S:

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	12,81	12,59	—	C_2	11,88
Wasserstoff	1,15	1,20	—	H	0,99
Chlor	—	—	70,35	Cl_3	71,28
Schwefel	—	—	—	S	15,85
					100,00.

Im diffusen Lichte scheint sich diese Verbindung in einer Chlorgasatmosphäre im Verlauf mehrerer Tage nicht zu verändern. Aber im directen Sonnenlicht wird wiederum Chlorgas absorbirt, unter Bildung von Chlorwasserstoff, und zuletzt erhält man eine schwere, hell-rubinrothe Flüssigkeit, welche sich ohne Zersetzung überdestilliren läfst. Die so erhaltene rohe Flüssigkeit zeigt einen von 70 bis 175° steigenden Siedepunct, und die ersten Portionen des Ueberdestillirenden sind lebhaft roth gefärbt, die später überdestillirenden sind hellgelb. Sammelt man das bei 155 bis 163° Ueberdestillirende und reinigt es durch wiederholte Rectificationen, so erhält man eine klare ambergelbe, stark und durchdringend riechende, bei 156 bis 160° ohne Zersetzung siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung C_2Cl_3S, welche durch wässerige Kalilösung nicht zersetzt zu werden scheint.

	Gefunden				Berechnet	
Kohlenstoff	9,54	9,39	9,19	—	C_2	8,82
Wasserstoff	0,12	0,11	0,04	—	—	—
Chlor	—	—	—	79,16	Cl_3	79,41
Schwefel	—	—	—	—	S	11,77
						100,00.

Die Dampfdichte dieser Substanz fand Riche = 5,68; sie berechnet sich für ein Condensation auf 4 Volume = 4,64. Das Schwefelmethyl C_2H_3S zeigt im Dampfzustand eine Condensation auf 2 Volume. Es scheint hier Aehnliches der Fall zu sein, wie bei den Substitutionsproducten des Methyläthers C_2H_3O, wo auch C_2H_2ClO und C_2HCl_2O im Dampfzustand, wie der Methyläther, Condensation auf 2 Volume zeigen, während der Dampf des letzten Substitutionsproductes C_2Cl_3O auf 4 Volume condensirt ist.

Die bei der Rectification dieser Verbindung zuerst übergehenden, lebhaft roth gefärbten Portionen enthalten Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff C_2Cl_4, welcher durch die Einwirkung von Aetzkali abgeschieden werden kann. So erhält man eine, durch Digeriren mit Chlorcalcium und Rectification zu reinigende farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 77° und dem spec. Gewicht 1,567 bei 12°, deren Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	7,80	—	C_2	7,69
Chlor	—	91,88	Cl_4	92,31
Wasserstoff	0,02	—	—	—
				100,00.

Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff bilden sich namentlich dann, wenn die Anwesenheit von Feuchtigkeit nicht mit der gröfsten Sorgfalt ausgeschlossen war; ihre Bildung erklärt sich nach dem Schema:

$$C_2H_3S + 8\,Cl = C_2Cl_4 + SCl + 3\,HCl.$$

Einwirkung des Chlors auf Zweifach-Schwefelmethyl $C_2H_3S_2$. — Läfst man einige Tropfen Zweifach-Schwefelmethyl in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Röhre fallen, so setzen sich an den Wandungen alsbald schwefelgelbe rhombische Krystallblätter ab, welche sehr wenig beständig sind; durch einen Ueberschufs von Chlor werden sie unter Bildung einer gelben Flüssigkeit zersetzt, welche bei weiterer Ein-

wirkung von Chlorgas im directen Sonnenlicht lebhaft orangeroth wird. Bei der Entstehung der gelben Krystalle ist keine Bildung von Chlorwasserstoff wahrzunehmen; ihre Zusammensetzung ist $C_2H_3ClS_2$.

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	14,87	14,76	—	C_2	14,45
Wasserstoff	3,60	3,64	—	H_3	3,61
Chlor	—	—	42,37	Cl	43,37
Schwefel	—	—	—	S_2	38,37
					100,00.

Diese Verbindung läfst sich als $C_2H_3S + ClS$ betrachten.

Die bei weiterer Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht entstehende rothe Flüssigkeit beginnt schon unter 90° zu sieden, und es geht hier viel rother Chlorschwefel über; dann steigt der Siedepunkt und das Meiste destillirt bei 150 bis 160°. Durch wiederholte Rectification des letzteren Destillats erhält man eine hellgelbe, selbst bei längerem Zusammenstehen mit wässerigem Kali oder mit Ammoniakflüssigkeit sich nicht zersetzende, bei 150 bis 155° ohne Veränderung siedende Flüssigkeit, welche wiederum C_2Cl_3S ist.

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	9,17	8,89	—	C_2	8,82
Chlor	—	—	79,16	Cl_3	79,41
Schwefel	—	—	—	S	11,77
					100,00.

Einwirkung des Chlors auf Schwefelcyanmethyl C_2H_3, C_2NS_2. Trockenes Chlorgas wirkt auf Schwefelcyanmethyl schon in der Kälte und in diffusem Lichte ein, aber die Einwirkung hört bald wieder auf. Man erhält auf diese Art eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich farblose Krystalle von festem Chlorcyan abscheiden. Diese bilden sich im directen Sonnenlicht in gröfserer

Menge, und zuletzt erhält man eine rothe, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche viel von diesen Krystallen in Lösung enthält. Bei vorsichtiger Destillation der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit steigt der Siedepunkt von 70 bis über 200°. Das unter 86° Uebergehende giebt nach dem Schütteln mit wässerigem Aetzkali zur Zerstörung des Chlorschwefels, Entwässern über Chlorcalcium und Rectificiren, eine aromatisch riechende, gegen 80° siedende Flüssigkeit, den Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 (gefunden 7,94 u. 8,04 pC. Kohlenstoff und 92,3 pC. Chlor, berechnet 7,69 und 92,31). Das zwischen 140 und 170° Uebergehende giebt nach dem Schütteln mit Aetzkali, Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und vorsichtigem Destilliren, eine amberfarbige, sehr bewegliche, zwischen 150 und 160° kochende Flüssigkeit von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Verbindung C_2Cl_3S (vgl. S. 355). Das über 180° Uebergehende besteht gröfstentheils aus festem Chlorcyan.

Einwirkung des Chlors auf Schwefeläthyl C_4H_5S. — Leitet man trockenes Chlorgas vorsichtig in einen Kolben, welcher reines trockenes Schwefeläthyl enthält, und vermeidet Temperaturerhöhung und Einwirkung von directem Sonnenlicht, so wird das Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff rasch absorbirt. Man mufs auch hier, um Entzündung zu vermeiden, die Zuleitungsröhre für das Chlorgas über der Oberfläche der Flüssigkeit ausmünden lassen; nur gegen das Ende der Operation, wo die Einwirkung schwächer wird, kann man das Chlor durch die Flüssigkeit streichen lassen. Bei Anwendung von 12 bis 15 Grm. Schwefeläthyl ist die Einwirkung des Chlors nach 4 Stunden etwa vollendet. Das so erhaltene Product befreit man von Chlor und Chlorwasserstoff, indem man bei 75 bis 80° einen raschen Strom von Kohlensäure hindurchleitet. Man erhält so eine gelbliche Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als Wasser, welche

bei 150° zu sieden beginnt, aber das Meiste geht zwischen 163 und 173° über; der Siedepunkt steigt später noch bis 230°, aber es findet dann Zersetzung statt, Chlorwasserstoff entwickelt sich und es bleibt ein kohliger Rückstand. Das bei 163 bis 173° Uebergegangene wird rectificirt und das bei 167 bis 172° Uebergehende einer nochmaligen Rectification unterworfen. So erhält man eine hellgelbe, stark und unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,547 spec. Gewicht bei 12° und der Zusammensetzung $C_4H_3Cl_3S$:

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	21,26	21,28	C_4	20,87
Wasserstoff	3,08	2,93	H_3	2,60
Chlor	—	—	Cl_3	62,60
Schwefel	—	—	S	13,93
				100,00.

Diese Verbindung correspondirt der durch Malaguti*) durch Einwirkung von Chlor auf Aether erhaltenen $C_4H_3Cl_3O$.

Kühlt man bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefeläthyl das Gefäfs nicht ab und leitet Chlorgas so lange zu als es im diffusen Lichte absorbirt wird, so erhält man eine anfangs schwärzliche, zuletzt dunkelgelbe Flüssigkeit, welche durch einen Kohlensäurestrom von Chlor und Chlorwasserstoff gereinigt und der fractionirten Destillation unterworfen wird. Zwischen 185 und 200° geht ein Destillat über, welches durch nochmalige Rectification reiner erhalten wird; es ist deutlich gelb gefärbt, siedet bei 189 bis 192° und hat die Zusammensetzung $C_4H_2Cl_3S$:

	Gefunden				Berechnet
Kohlenstoff	15,12	15,62	—	C_4	16,00
Wasserstoff	1,47	1,24	—	H_2	1,33
Chlor	—	—	72,4	Cl_3	72,00
Schwefel	—	—	—	S	10,67
					100,00.

*) Diese Annalen XXXII, 18.

Später, gegen 240°, tritt theilweise Zersetzung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein; durch fractionirte Destillation bekommt man aus diesen letzten Portionen des Destillats eine bei 217 bis 222° siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung C_4HCl_4S hat:

	Gefunden				Berechnet	
Kohlenstoff	13,22	12,16	13,27	—	C_4	12,97
Wasserstoff	0,70	0,91	0,88	—	H	0,54
Chlor	—	—	—	77,2	Cl_4	77,78
Schwefel	—	—	—	—	S	9,71
						100,00.

Diese letztere Verbindung erhält man leichter und in gröfserer Menge, wenn man das Chlorgas zuletzt in grofsem Ueberschufs und bei 60 bis 80° auf das Schwefeläthyl einwirken läfst.

Im directen Sonnenlicht findet noch weitere Einwirkung des Chlors statt, und man erhält eine hellgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich weifse, in siedendem Alkohol lösliche und erst bei 180° siedende Krystalle absetzen. Bei der Destillation der von diesen Krystallen getrennten und durch einen Strom von Kohlensäure von Chlor und Chlorwasserstoff befreiten Flüssigkeit geht von 175 bis 185° ein Product über, welches bei dem Erkalten erstarrt, über 185 bis 200° eine dunkelgelbe Flüssigkeit, wahrscheinlich C_4Cl_5S; bei 200° ist alle Flüssigkeit, ohne einen Rückstand zu lassen, übergegangen. Die bei 180° siedenden Krystalle sind der Chlorkohlenstoff C_4Cl_6:

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	9,70	—	C_4	10,00
Chlor	—	88,2	Cl_6	90,00
				100,00.

Ueber neue organische Radicale, welche Arsen enthalten.

Cahours und Riche*) haben, im Anschlufs an das in ihrer Abhandlung über das Stannmethyl**) Mitgetheilte und an Landolt's***) Untersuchungen über die Arsenäthyle, die Resultate ihrer Versuche über die Verbindungen mitgetheilt, welche bei Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium gebildet werden.

Gieſst man Jodmethyl in kleinen Portionen in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben, auf dessen Boden sich gepulvertes Arsennatrium befindet, so wird Wärme entwickelt; setzt man Jodmethyl zu, bis keine Temperaturerhöhung mehr hervorgebracht wird, und destillirt die Masse in einem Strome von Kohlensäure, so gehen über: unverändertes Jodmethyl, eine geringe Menge einer schweren Flüssigkeit, und eine weiſse krystallinische Masse. Die schwere Flüssigkeit ist ein Gemenge von zwei Substanzen, einer bei etwa 120° siedenden und dem Stibmethyl und P. Thenard's phosphorhaltiger Base entsprechenden, und einer zwischen 165 und 170° siedenden, mit dem Kakodyl identischen.

Die krystallinische Substanz ist das Hauptproduct der Einwirkung; aus der Lösung in Jodmethyl scheidet sie sich in prächtigen glänzenden Tafeln aus. Ihre Zusammensetzung ist $(C_2H_3)_4As, J$; sie ist die Jodverbindung eines dem Stibmethylium analogen Radicals, des Arsenmethyliums (gefunden wurden 18,53 pC. Kohlenstoff und 4,59 pC. Wasserstoff; es berechnen sich 18,32 und 4,57).

Bei dem Kochen dieser Substanz mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche

*) Compt. rend. XXXIX, 541.
**) Diese Annalen LXXXVIII, 316.
***) Diese Annalen LXXXIX, 301.

im luftverdünnten Raume concentrirt sehr zerfliefslich e Krystalltafeln des Oxydhydrats von Arsenmethylium giebt. Durch Zersetzung des Jodarsenmethyliums mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd erhält man das salpetersaure und das schwefelsaure Arsenmethyliumoxyd; diese Verbindungen, $(C_2H_3)_4AsO$, NO_5 und $(C_2H_3)_4AsO$, SO_3, scheiden sich beim Verdunsten ihrer Lösungen im luftverdünnten Raume in sehr löslichen und zerfliefslichen Krystallen aus.

Das Jodarsenmethylium unterscheidet sich von dem Jodkakodyl durch einen Mehrgehalt von 2 Aequivalenten Methyl. Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Arsennatrium bildet sich nur wenig Kakodyl, aber viel Arsenmethylium. Es war hiernach wahrscheinlich, dafs das letztere bei Einwirkung von Jodmethyl auf Kakodyl entstehe. In der That wirken Jodmethyl und Kakodyl, in einer Röhre zusammengebracht, heftig auf einander ein, unter Bildung einer gelblichweifsen, mit einer ebenso gefärbten öligen Substanz getränkten Krystallmasse, und die zwischen Papier ausgepreſsten Krystalle zeigten sich nach dem Umkrystallisiren aus mit Alkohol versetztem Jodmethyl identisch mit dem oben beschriebenen Jodarsenmethylium (sie ergaben 18,17 pC. Kohlenstoff und 4,64 pC. Wasserstoff). Die gelbliche ölartige Flüssigkeit wurde mit Wasser behandelt und dann im luftverdünnten Raume getrocknet; ihr Siedepunkt lag bei 160°; sie ergab die Zusammensetzung des Jodkakodyls $(C_2H_3)_2As$, J (gefunden 10,85 pC. Kohlenstoff und 2,9 pC. Wasserstoff). Die Einwirkung entspricht somit der Gleichung:

$$2\,C_2H_3J + 2\,(C_2H_3)_2As = (C_2H_3)_4As,\ J + (C_2H_3)_2As,\ J.$$

Brommethyl wirkt auf Kakodyl heftig ein, unter Bildung von schön krystallinischem, sehr zerfliefslichem Bromarsenmethylium und einer widrig riechenden Flüssigkeit, welche Bromkakodyl ist.

Bei Anwendung von Jodäthyl an der Stelle von Jodmethyl ist in dem ersten Augenblick der Mischung keine Einwirkung bemerkbar; nach einiger Zeit aber beginnt die Ausscheidung schöner Krystalle der Jodverbindung eines neuen Radikals, des *Arsenmethyläthyliums* (Arsenmethylium, in welchem 2 Aeq. Methyl durch 2 Aeq. Aethyl ersetzt sind). Zugleich bildet sich auch hier Jodkakodyl.

$2\,C_4H_5J + 2\,(C_2H_3)_3As = (C_2H_3)_2\,(C_4H_5)_2As,\,J + (C_2H_3)_3As,\,J.$

Bei Behandlung der Lösung von Jodarsenmethyläthylium mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd erhält man neben Jodsilber das salpetersaure und das schwefelsaure Salz, $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2AsO,\,NO_5$ und $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2AsO,\,SO_3$, welche deutliche, aber sehr zerfliefsliche Krystalle bilden.

Bromäthyl wirkt auf Kakodyl etwas langsamer ein, unter Bildung von Bromarsenmethyläthylium und Bromkakodyl.

Chloräthyl mischt sich gut mit Kakodyl; werden beide Flüssigkeiten in eine Glasröhre eingeschmolzen, so zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur während einiger Tage keine Einwirkung, aber beim Erhitzen der Röhre auf 180 bis 200° scheidet sich bald im unteren Theil der Röhre ein Oel in allmälig zunehmender Menge ab, in welchem sich lange farblose Nadeln zeigen. Destillirt man von diesem Oel die Hälfte ab (das Ueberdestillirende ist Chlorkakodyl, welches bei ungefähr 105° siedet), so scheidet sich bei dem Erkalten des Rückstands eine reichlichere Menge dieser Krystallnadeln aus, welche sehr zerfliefslich sind und aus Chlorarsenmethyläthylium $(C_2H_3)_2\,(C_4H_5)_2\,As,\,Cl$ bestehen. Die wässerige Lösung dieser Chlorverbindung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher sich in einer siedenden Mischung gleicher Theile Alkohol und Wasser löst und beim Erkalten in schönen orangerothen Nadeln krystallisirt; Quecksilberchlorid giebt eine farblose, in kleinen atlasglän-

zenden Nadeln krystallisirende Verbindung, und Goldchlorid giebt kleine goldgelbe Nadeln.

Schwefeläthyl wirkt in ähnlicher Weise, doch nur in der Hitze und langsam, auf das Kakodyl ein, unter Bildung von krystallisirendem Schwefelarsenmethyläthylium und einem gelblichen Oel, welches Schwefelkakodyl ist.

Wird Jodamyl mit Kakodyl auf 180° erhitzt erhalten, so tritt erst nach zwei bis drei Tagen Einwirkung ein, und es entstehen perlmutterglänzende grofse dünne Tafeln nebst einer öligen, gegen 160° siedenden Flüssigkeit, welche letztere Jodkakodyl ist. Die Krystalle ergaben im leeren Raume getrocknet die Zusammensetzung $(C_2H_5)_2\,(C_{10}H_{11})_2\,As,\,J$; sie sind die Jodverbindung des *Arsenmethylamyliums*. Auch diese Verbindung giebt bei Behandlung mit Silberoxyd, mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd das Oxyd $(C_2H_5)_2\,(C_{10}H_{11})_2\,AsO$, das salpetersaure und das schwefelsaure Salz desselben.

Wird Jodmethyl mit metallischem Arsen auf etwa 200° erhitzt, so verschwindet letzteres und es bildet sich eine reichliche Menge orangerother Krystalle, breiter Tafeln, neben einer bräunlichen Flüssigkeit. Die zwischen Papier getrockneten Krystalle ergaben die Zusammensetzung $(C_2H_3)_4\,As,\,J + AsJ_3$ (gefunden 6,65 pC. Kohlenstoff und 1,98 pC. Wasserstoff). Bei der Destillation dieser Verbindung von Jodarsenmethylium und Jodarsen geht ein Oel über, welches durchdringend riecht, die Augen zum Thränen reizt und ein Gemenge mehrerer Substanzen ist; aus dem flüchtigeren Theil scheiden sich lange weifse Nadeln ab, die mit Jodkakodyl isomer sind; der weniger flüchtige, bei 170° siedende Theil besitzt die Zusammensetzung des Jodkakodyls und giebt bei der Destillation mit Zinkamalgam Kakodyl.

Jodäthyl giebt beim Erhitzen mit Arsen in entsprechender Weise prächtige rothe Tafeln von der Zusammensetzung

$(C_4H_5)_4$ As, J + AsJ_3, welche sich bei der Destillation gleichfalls zersetzen. Die übergehende Flüssigkeit zeigt einen von 160 bis ungefähr 300° steigenden Siedepunkt. Bei wiederholter Destillation geht ziemlich viel zwischen 180 und 190° über, und diese Portion Flüssigkeit ergab die Zusammensetzung $(C_4H_5)_3$ As, J_2; bei der Destillation mit Zinkamalgam erhält man eine bei 140° siedende Flüssigkeit von unerträglichem Geruch nach Arsenwasserstoff und der Zusammensetzung $(C_4H_5)_3$ As (Landolt's Arsentriäthyl), und Krystalle von der Zusammensetzung des Jodarsentriäthyls, welche bei dem Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol sich in langen seideartigen Nadeln ausscheiden. Zwischen 228° und 232° geht eine ziemlich beträchtliche Menge einer unerträglich riechenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(C_4H_5)_2$ As, J über, welche bei der Destillation mit Zinkamalgam eine bei 200° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Arsenbiäthyls oder Aethylkakodyls von Landolt giebt.

Ueber einige neue Verbindungen der Arsenäthyle.

Landolt*) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen über die Arsenäthyle**), über neue dahin gehörige Verbindungen Folgendes mitgetheilt.

Arsenbiäthylsäure. — Analog, wie das Kakodyl $(C_2H_3)_2As$ sich mit 3 At. Sauerstoff zu Kakodylsäure verbindet, bildet auch das Arsenbiäthyl oder Aethylkakodyl $(C_4H_5)_2$ As die Arsenbiäthylsäure $(C_4H_5)_2As$, O_3. Letztere entsteht direct durch langsame Oxydation des Radicals. Läfst man eine weingeistige Lösung von Arsenbiäthyl an der Luft stehen, so

*) J. pr. Chem. LXIII, 283.
**) Diese Annalen LXXXIX, 301.

nimmt die Flüssigkeit bald saure Reaction an und der Geruch wird schwächer, und bei dem Verdunsten der geruchlos gewordenen Lösung auf dem Wasserbade bleibt die Arsenbiäthylsäure als blättrige Krystallmasse zurück; durch Pressen der zerfliefslichen Krystalle zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Weingeist wird die neue Verbindung rein erhalten. Schneller und unter Wärmeentwicklung geht die Bildung der Arsenbiäthylsäure vor sich, wenn man eine weingeistige Lösung von Arsenbiäthyl in einer Flasche mit Sauerstoffgas schüttelt. Bei mehrwöchentlichem Stehen von Arsenbiäthyl in einem unvollkommen verschlossenen Gefäfse entsteht die Säure ebenfalls und scheidet sich in grofsen tafelförmigen Krystallen an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Die Arsenbiäthylsäure kann auch nach derselben Weise dargestellt werden, nach welcher Bunsen die Kakodylsäure erhielt. Das Arsenbiäthyl reducirt sogleich die Oxyde der edlen Metalle, und beim Zusammenbringen desselben mit überschüssigem fein zerriebenem Quecksilberoxyd unter einer Wasserschichte scheidet sich unter Wärmeentwicklung metallisches Quecksilber aus, der Geruch verschwindet beinahe ganz, und in der Flüssigkeit findet sich arsenbiäthylsaures Quecksilberoxyd gelöst. Diese Lösung kann man in der Art zersetzen, dafs man ihr nach dem Filtriren so lange Arsenbiäthyl in kleinen Portionen zusetzt, als sich nach längerem Stehen metallisches Quecksilber ausscheidet, dann abdampft und aus dem Rückstand mittelst Alkohol die Arsenbiäthylsäure auszieht, welche auf diese Weise indefs nur schwierig ganz frei von Quecksilber zu erhalten ist; besser ist es, die Lösung des arsenbiäthylsauren Quecksilberoxyds mit überschüssigem Barytwasser zu versetzen, aus der von dem ausgefällten Quecksilberoxyd abgegossenen Lösung von arsenbiäthylsaurem Baryt den überschüssigen Baryt mittelst eingeleiteter Kohlensäure zu fällen, die filtrirte Lösung des reinen

Barytsalzes mittelst vorsichtig zugesetzter verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen und die filtrirte Flüssigkeit zu verdunsten, wo die Arsenbiäthylsäure rein zurückbleibt.

Die Arsenbiäthylsäure bildet, wenn sie durch langsame Oxydation des Radicals sich abschied, verhältnifsmäfsig grofse wasserhelle glänzende Blättchen; weniger deutliche Krystalle bildet sie bei dem Verdunsten ihrer wässerigen oder weingeistigen Lösung. Die Krystalle reagiren sauer, sind an der Luft sehr zerfliefslich, vollkommen geruchlos, und schmecken anfangs schwach sauer, nachher bitter. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und in Weingeist, schwer hingegen in Aether. Die Lösung der Säure treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure sogleich aus. Die krystallisirte Säure ist $(C_4H_5)_2As, O_3 + HO$:

	Gefunden				Berechnet	
Kohlenstoff	28,09	27,30	27,00	25,64	C_8	28,91
Wasserstoff	7,20	6,94	7,11	8,34	H_{11}	6,63
Arsen	—	—	—	—	As	45,18
Sauerstoff	—	—	—	—	O_4	19,28
						100,00.

Die Arsenbiäthylsäure ist eine sehr beständige Verbindung. In einem Röhrchen auf ungefähr 190° erhitzt schmilzt sie zu einer öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; stärker erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung von arseniger Säure und übelriechender arsenhaltiger Producte. An der Luft erhitzt verbrennt sie mit fahler Flamme. Concentrirte Salpetersäure und Königswasser wirken auf sie nicht ein. Schweflige Säure, schwefelsaures Eisenoxydul und andere schwächere Reductionsmittel verändern sie nicht; phosphorige Säure reducirt sie aber beim Erwärmen und es scheidet sich eine ölige, durchdringend riechende Flüssigkeit aus, wahrscheinlich Arsenbiäthyloxyd.

Wird eine Lösung von Arsenbiäthylsäure mit Barytwasser versetzt, der überschüssige Baryt mittelst Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, so bleibt ein Barytsalz als durchsichtige krystallinische Masse zurück, welche an der Luft zerfliefst, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwieriger löslich ist, und beim Erhitzen sich unter Hinterlassung von arsenigsaurem Baryt zersetzt. Das krystallisirte Salz ist 2 BaO, HO + 3 $(C_4H_5)_2AsO_3$ + 4 HO; das Krystallwasser entweicht noch bei 120° nicht vollständig.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	20,32	C_{24}	21,52
Wasserstoff	5,43	H_{25}	5,24
Arsen	—	As_2	33,63
Sauerstoff	—	O_{14}	16,74
Baryt	23,03 23,01	2 BaO	22,87
			100,00.

Bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von Arsenbiäthylsäure entsteht ein flockiger, intensiv gelb gefärbter Niederschlag. Auch beim Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd in eine Lösung der Säure wird ersteres zu einem gelben unlöslichen Körper. Die Silberverbindung ist sehr unbeständig, und färbt sich schon nach einigem Stehen, namentlich beim Erwärmen, dunkel; getrocknet ist sie ein schwarzes amorphes Pulver, welches von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter aber unter Zersetzung gelöst wird; beim Erhitzen stöfst die Verbindung übelriechende, bisweilen selbstentzündliche Dämpfe aus, und es bleibt Arsensilber zurück. Die Zusammensetzung ergab sich sehr wechselnd, der Silbergehalt zwischen 28,6 und 56,7 pC. schwankend.

Die Lösung der Arsenbiäthylsäure giebt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen braunen pulverförmigen, in Salzsäure sehr schwer löslichen Niederschlag; mit essigsaurem Bleioxyd

einen weifsen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen blafsgrünlichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Das arsenbiäthylsaure Quecksilberoxyd bildet eine krystallinische, sehr leicht zerfliefsliche Salzmasse.

Arsenbiäthyl und Quecksilberchlorid. — Bei allmäligem Zusatz einer verdünnten weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid zu einer weingeistigen Lösung von Arsenbiäthyl entsteht, während die Flüssigkeit einen den des reinen Arsenbiäthyls weit übertreffenden unerträglichen Geruch annimmt, ein weifser Niederschlag; bei weiterem Zusatz von Quecksilberchlorid verschwindet der Geruch allmälig und beim Erhitzen der geruchlos gewordenen Flüssigkeit auf dem Wasserbad entsteht eine klare Lösung, die bei dem Erkalten ein weifses krystallinisches Pulver ausscheidet. Neben diesem Pulver scheidet sich beim Abkühlen noch eine andere Substanz in schweren öligen, in der Kälte zu einer spröden amorphen Masse erstarrenden Tropfen ab, und bei dem Verdunsten der nach vollständigem Erkalten von dem ausgeschiedenen krystallinischen Pulver getrennten Flüssigkeit scheiden sich farblose Nadeln aus; diese beiden Substanzen wurden in zu geringer Menge für genauere Untersuchung erhalten. Das weifse krystallinische Pulver ist geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, schwer löslich in Weingeist; verdünnte Salpetersäure wirkt darauf nicht ein, concentrirte zerstört es. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist 4 HgO, $(C_4H_5)_2AsCl_3$.

	Gefunden		Berechnet	
Arsen	—	—	As	11,16
Kohlenstoff	7,14	6,58	C_8	7,15
Wasserstoff	2,36	2,21	H_{10}	1,49
Sauerstoff	—	—	O_4	4,76
Quecksilber	60,87		Hg_4	59,57
Chlor	18,43	17,42	Cl_3	15,87
				100,00.

Arsentriäthyl und Quecksilberchlorid. — Bei allmäligem Zusatz einer verdünnten weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid zu einer weingeistigen Lösung von Arsentriäthyl entsteht, unter steter Abnahme des Geruchs, ein weifser Niederschlag; wird die trübe Flüssigkeit dann, wenn sie mit neuen Mengen Quecksilberchlorid keinen weiteren Niederschlag giebt, auf dem Wasserbad erhitzt bis sie klar geworden ist und erkalten gelassen, so scheidet sich an den Wandungen des Gefäfses eine voluminöse Masse weifser Nadeln ab, die mit kaltem Wasser oder Weingeist gewaschen und zwischen Papier getrocknet werden. In der Flüssigkeit bleibt noch ein anderes, nicht näher untersuchtes Salz zurück. Die neue Verbindung bildet leichte, geruchlose, seideglänzende Nadeln, löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und in heifsem Weingeist, weniger in der Kälte; in einem Röhrchen erhitzt schmilzt sie und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in weifsen Dämpfen; auf Platinblech verbrennt sie mit fahler Flamme. Ihre Lösung giebt mit Ammoniak Fällung von schwarzem Quecksilberoxydul. Ihre Zusammensetzung ist Hg_2O, $(C_4H_5)_3AsCl_2$.

	Gefunden		Berechnet	
Arsen	—	—	As	17,00
Kohlenstoff	16,59	17,05	C_{12}	16,33
Wasserstoff	4,24	4,63	H_{15}	3,40
Sauerstoff	—	—	O	1,82
Quecksilber	48,22	47,06	Hg_2	45,35
Chlor	16,37	17,19	Cl_2	16,10
				100,00.

Bromarsentriäthyl erhält man direct durch Zusatz von weingeistiger Bromlösung zu weingeistiger Lösung von Arsentriäthyl, bis die Flüssigkeit schwach nach Brom riecht. Bei nachherigem Abdampfen auf dem Wasserbad entweicht das überschüssige Brom und es bleibt eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse. An der Luft zerfliefsen diese Krystalle bald; sie sind

leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, schmecken bitter, riechen nicht sehr intensiv aber zum Niesen reizend. Chlor oder Salpetersäure scheidet sogleich Brom aus ihnen aus; concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Dämpfe von Bromwasserstoff. Beim Erhitzen schmelzen sie und verbrennen mit weifser Flamme. Die Zusammensetzung ist $(C_4H_5)_3AsBr_2$ (gefunden 49,34 und 49,39 pC. Brom; berechnet 49,69).

Chlorplatin-Chlorarsenäthylium. — Aus einer mit Platinchlorid versetzten concentrirten Lösung von Chlorarsenäthylium scheiden sich nach einiger Zeit kleine orangegelbe Krystalle in bedeutender Menge ab, aus verdünnterer Flüssigkeit erst nach dem Abdampfen. Diese sind in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem Wasser mit gelber Färbung leichter löslich; sie werden von verdünnter Salzsäure nicht aufgenommen, wohl aber von concentrirter beim Erwärmen, ohne dafs das Salz beim Abkühlen der Lösung wieder krystallisirte. Die Zusammensetzung ist $(C_4H_5)_4AsCl + PtCl_2$ (gefunden 24,55 und 24,70 pC. Platin; berechnet 24,91).

Bromarsenäthylium wird erhalten durch Sättigen einer Lösung von Arsenäthyliumoxyd mit Bromwasserstoffsäure; nach dem Abdampfen hinterbleibt eine weifse, an der Luft leicht zerfliefsliche Salzmasse. Es ist geruchlos, von bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Gegen Säuren und Metallsalze verhält es sich wie Bromkalium. Seine Zusammensetzung ist $(C_4H_5)_4AsBr$ (gefunden 29,83 und 29,75 pC. Brom; berechnet 29,52).

Ueber Wismuthäthyl und Quecksilberäthyl

hat Dünhaupt*) unter Löwig's Leitung Untersuchungen ausgeführt.

*) J. pr. Chem. LXI, 399.

Ueber das Wismuthäthyl hatte bereits Breed*) Versuche angestellt, und die von ihm befolgte Bereitungsweise ist auch die, deren sich Dünhaupt bediente.

In dem *Wismuthäthyl* $(C_4H_5)_3Bi$ sind die Bestandtheile nur mit geringer Affinität vereinigt. Es ist nicht für sich destillirbar; bei dem Erhitzen von wasserfreiem Wismuthäthyl beginnt bei 50 bis 60° Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Wismuth und Entwicklung eines permanenten Gases, welches wahrscheinlich Aethylgas ist; steigt die Erhitzung bis auf 150°, so erfolgt heftige Explosion. Mit Wasser und selbst mit Aether ist das Wismuthäthyl destillirbar. Aus dem bei der Darstellung des Wismuthäthyls abdestillirten Aether und überhaupt aus einer verdünnten ätherischen Lösung des Wismuthäthyls scheidet sich allmälig bei Luftzutritt ein weifses Pulver ab, welches Wismuthoxydhydrat BiO_3, 3 HO ist (gefunden 88,5 bis 90,0 pC. Wismuth; berechnet 89,5). Dasselbe findet bei langsamem Verdunsten einer weingeistigen Lösung des Wismuthäthyls statt. Wird Wismuthäthyl in eine am Boden mit etwas Wasser bedeckte Flasche gebracht, so oxydirt es sich rasch unter Bildung eines weifsen Dampfes; nach einigen Tagen hat sich Wismuthoxydhydrat abgeschieden, während gleichzeitig der Geruch nach Weingeist bemerkbar ist; das Wasser schmeckt jetzt intensiv bitter und giebt beim Zuleiten von Schwefelwasserstoff einen gelben, allmälig sich braunschwarz färbenden Niederschlag.

Setzt man zu einer mit Weingeist versetzten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so lange eine weingeistige Lösung von Wismuthäthyl, bis keine Fällung von metallischem Silber mehr eintritt, und filtrirt, so erhält man eine klare, bitter schmeckende Flüssigkeit, welche indefs selbst bei gelinder Wärme verdunstet sich trübt und als Rückstand nur basisch-salpeter-

*) Diese Annalen LXXXII, 106.

saures Wismuthoxyd hinterläfst. In sehr verdünnter Salpetersäure löst sich das Wismuthäthyl unter schwacher Entwicklung von Stickoxydgas allmälig auf, und nach einiger Zeit erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit kleinen nadelförmigen Krystallen, die indefs schon während des Trocknens sich zersetzen und nicht im reinen Zustande zu isoliren waren. — Es gelang nicht, ein dem Stibäthyloxyd entsprechendes Wismuthäthyloxyd oder Salze des letzteren zu erhalten.

Bei dem Kochen einer weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl mit Schwefelblumen tritt der Geruch nach Schwefeläthyl auf und nach einiger Zeit scheidet sich schwarzes Schwefelwismuth aus; aus der kochend filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten eine geringe Menge eines gelbbraunen Pulvers von unbestimmter Zusammensetzung ab. Bei längerem Aufbewahren einer mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten ätherischen Lösung von Wismuthäthyl in einer nicht luftdicht verschlossenen Flasche scheiden sich schöne Krystalle von Schwefelwismuth BiS_3 ab (gefunden 80,18 pC. Wismuth und 17,87 pC. Schwefel; berechnet 81,25 und 18,75). — Eine Verbindung $(C_4H_5)_3BiS_3 + 2\ BiS_3$ wurde erhalten *a* durch Fällung des Wassers, welches mit Wismuthäthyl längere Zeit bei Zutritt der Luft in Berührung befindlich war, mittelst Schwefelwasserstoff; *b* durch Fällung der Flüssigkeit, welche aus weingeistigem salpetersaurem Silberoxyd durch Zersetzung mit Wismuthäthyl-Lösung und nachheriges Abscheiden des überschüssigen Silberoxyds mittelst Salzsäure erhalten war, durch Schwefelwasserstoff; *c* durch Fällung der salpetersauren Lösung von Wismuthäthyl durch Schwefelwasserstoff; diese Verbindung scheidet sich anfangs gelb aus, wird aber dann (schnell abfiltrirt auch beim Trocknen) braun, riecht durchdringend, an Mercaptan erinnernd, ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Schwefelammonium.

	Gefunden				Berechnet	
	a	*b*		*c*		
Wismuth	74,40	73,70	74,62	74,71	Bi_3	74,37
Kohlenstoff	7,87	8,00	8,00	—	C_{12}	8,58
Wasserstoff	1,93	1,84	1,84	—	H_{15}	1,78
Schwefel	15,20	15,10	15,00	16,18	S_3	15,27
						100,00.

Bei Zusatz von Jod zu einer concentrirten weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl verschwindet die Farbe des ersteren unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Ist so viel Jod zugesetzt, dafs die Färbung desselben nicht mehr verschwindet, so scheiden sich je nach der Concentration der Flüssigkeit und der stattgefundenen Wärmeentwicklung bald rothe bald gelbe Substanzen aus. Auch bei dem Vermischen einer verdünnten ätherisch-weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl mit einer weingeistigen Jodlösung bilden sich verschiedene Verbindungen, welche nicht rein dargestellt wurden. Wird zu einer mäfsig concentrirten weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl Jod bis zum Verschwinden der Farbe des letzteren gesetzt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat sogleich in eine grofse Menge warmen Wassers von 40° gesetzt, so scheidet sich auf dem Boden des Gefäfses eine kleine Menge einer rubinroth gefärbten Flüssigkeit aus und die davon abgegossene wässerige Flüssigkeit giebt während des Erkaltens eine grofse Menge schöner nadelförmiger rother Krystalle, die sogleich abfiltrirt und im leeren Raum getrocknet werden müssen. Diese Verbindung löst sich in Wasser nur wenig, ziemlich leicht in Weingeist und in Aether zu blafsgelben Flüssigkeiten. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $Bi_2(C_4H_5)_2J_5$, welche Dünhaupt als $Bi_2(C_4H_5)_2J_2 + BiJ_3$ deutet.

	Gefunden				Berechnet	
Wismuth	46,47	46,00	46,49	46,42	Bi_3	46,37
Kohlenstoff	4,58	4,91	—	—	C_{12}	5,35
Wasserstoff	1,43	1,57	—	—	H_{15}	1,11
Jod	47,17	47,00	46,96	47,12	J_3	47,17
						100,00.

Die rubinrothe Flüssigkeit ergab 26,53 pC. Wismuth und 50,01 pC. Jod; Dünhaupt hält dieselbe für $Bi(C_4H_5)_4J + 2\ (C_4H_5)J$, nach welcher Formel sich 27,03 pC. Wismuth und 50,00 pC. Jod berechnen. Diese Verbindung ist höchst unbeständig und scheidet bald ein rothgelbes Pulver und später schwarzes Wismuthpulver aus.

Wird zu einer weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl so lange eine weingeistige Lösung von Brom gesetzt, bis die Farbe des letztern nicht mehr verschwindet, und dann Wasser zugesetzt, so scheidet sich ein weifses Pulver aus und die Flüssigkeit nimmt saure Reaction an. Schwefelwasserstoffgas bringt in der Flüssigkeit einen gelben, bald sich bräunenden Niederschlag hervor, welcher wieder $(C_4H_5)_3BiS_3 + 2\ BiS_3$ ist (gefunden 14,94 pC. Schwefel und 74,38 pC. Wismuth). Das weifse Pulver ist $BiBr_3 + 2\ BiO_3$ (gefunden 68,88 pC. Wismuth und 26,88 pC. Brom; berechnet 68,42 und 26,31); es scheidet sich auch bei einigem Stehen der mit Brom gesättigten weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl aus, wenn kein Wasser zugesetzt wurde (in solchem wurden gefunden 68,62 pC. Wismuth und 26,88 pC. Brom.)

Setzt man eine weingeistige Lösung von Wismuthäthyl unter stetem Umrühren zu einer nicht allzu verdünnten weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid, so wird viel Quecksilberchlorür gefällt. Gielst man umgekehrt eine verdünnte warme weingeistige Quecksilberchloridlösung in dünnem Strahle unter stetem Umrühren in eine verdünnte weingeistige,

mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung von Wismuthäthyl, so entsteht anfangs kein Niederschlag, später eine leichte voluminöse, beim Erwärmen der Flüssigkeit sich wieder lösende Fällung. Hört man mit dem Zusatz von Quecksilberchlorid auf, sobald dieses keinen weiteren Niederschlag hervorbringt, erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade bis sich Alles klar gelöst hat, gießt die Flüssigkeit von einer etwa ausgeschiedenen kleinen Menge metallischen Quecksilbers ab und läßt sie erkalten, so scheiden sich hierbei silberglänzende, leichte krystallinische Blättchen von Chlorquecksilberäthyl $(C_4H_5)Hg_2$, Cl aus und eine neue Chlorverbindung (C_4H_5) Bi, Cl_2 bleibt gelöst. Die Bildung dieser beiden Verbindungen geht vor sich entsprechend dem Schema

$$4\ HgCl + (C_4H_5)_3Bi = 2\ (C_4H_5)Hg_2Cl + (C_4H_5)\ BiCl_2.$$

Zu der vom Chlorquecksilberäthyl abfiltrirten Flüssigkeit kann man eine neue Menge Wismuthäthyl und dann wie oben angegeben Quecksilberchlorid zusetzen, und auf diese Art leicht eine größere Menge Chlorquecksilberäthyl erhalten.

Dünhaupt bezeichnet das Radical (C_4H_5)Bi als *Bisäthyl*, das bisher als Wismuthäthyl benannte Radical $(C_4H_5)_3$Bi als *Bistriäthyl*, und das noch zu untersuchende Radical $(C_4H_5)_2$Bi als *Bisbiäthyl*.

Bisäthyl-Verbindungen. — Auch diese Verbindungen zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit aus; nur die Jodverbindung ist beständig, wenn sie in vollkommen trockenen Zustande und bei abgehaltenem Lichte aufbewahrt wird. Setzt man zu der Flüssigkeit, aus welcher sich das Chlorquecksilberäthyl ausgeschieden hat, eine Lösung von Jodkalium, so tritt sogleich intensiv gelbrothe Färbung ohne Trübung ein; die mit Wasser bis zum Eintreten starker Trübung versetzte, auf dem Wasserbad bis zum Klarwerden erwärmte Flüssigkeit scheidet bei langsamem Erkalten goldgelbe sechsseitige krystallinische Blättchen aus, die zwischen

Fliefspapier geprefst und im luftleeren Raume getrocknet werden. Sie sind kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und in warmem wasserhaltigem Weingeist; sie sind *Jodbisäthyl* $(C_4H_5)Bi, J_2$.

	Gefunden					Berechnet	
Wismuth	42,20	41,96	42,31	42,57	42,49	Bi	42,36
Kohlenstoff	5,21	—	—	—	—	C_4	4,88
Wasserstoff	1,35	—	—	—	—	H_5	1,03
Jod	50,20	50,69	50,47	51,60	—	J_2	51,73
							100,00.

Bleibt die Jodverbindung in Berührung mit der, überschüssiges Jodkalium enthaltenden Mutterlauge an einem dunklen Orte stehen, so werden die Krystalle von Jodbisäthyl allmälig zu schwarzen krystallinischen Körnchen von Jodwismuth BiJ_3.

In einer wässerig-weingeistigen Lösung von Jodbisäthyl bewirkt Aetzkali einen im geringsten Ueberschufs des Fällungsmittels wieder löslichen gelbweifsen Niederschlag; Ammoniak fällt denselben Niederschlag, ohne ihn im Ueberschufs angewendet wieder aufzulösen. Wird der Niederschlag sogleich abfiltrirt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, ausgeprefst und im luftleeren Raume getrocknet, so erscheint er als ein amorphes gelbes Pulver, welches aus dem luftleeren Raume herausgenommen sich sogleich unter Bildung eines starken gelben Rauches entzündet. Dünhaupt betrachtet diese Verbindung als *Bisäthyloxyd* $(C_4H_5)Bi, O_2$.

Wird die vom Chlorquecksilberäthyl getrennte, das Chlorbisäthyl enthaltende Flüssigkeit auf dem Wasserbad eingedunstet und von etwa sich noch ausscheidendem Chlorquecksilberäthyl getrennt, so bleiben zuletzt kleine weifse, in Wasser aber nicht mehr vollständig lösliche Krystalle; nach Dünhaupt sind diese das Chlorbisäthyl $(C_4H_5)Bi, Cl_2$.

Bei dem Zusammenbringen von 2 At. salpetersaurem Silberoxyd und 1 At. Jodbisäthyl in weingeistiger Lösung tritt sogleich Zersetzung ein, und die vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit enthält *salpetersaures Bisäthyloxyd*. Die Lösung trübt sich bei dem Abdampfen auf dem Wasserbad und hinterläfst nur basisch-salpetersaures Wismuthoxyd; wird sie aber im leeren Raume verdunstet, so wird sie syrupdick und zuletzt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sich anfangs in Wasser vollständig löst, nach mehrtägigem Verweilen im leeren Raume aber bei der Behandlung mit Wasser ein weifses Pulver hinterläfst. Das salpetersaure Bisäthyloxyd schmeckt unangenehm metallisch und riecht eigenthümlich nach ranziger Butter; es zersetzt sich schon beim geringsten Erwärmen (auf Platinblech schon bei 40°) unter Verpuffung und verbrennt mit blafsgelber fahler Flamme. Im frisch dargestellten Salz wurden 29,46 pC. Salpetersäure gefunden; nach der Formel $(C_4H_5)BiO_2, 2NO_5$ berechnen sich 29,93.

Durch Zersetzen einer Lösung von 1 At. Jodbisäthyl in schwachem Weingeist mittelst 2 At. fein zerriebenen schwefelsauren Silberoxyds erhält man eine Lösung von *schwefelsaurem Bisäthyloxyd*, die aber schon beim Abdunsten über Schwefelsäure sich zersetzt und basisch-schwefelsaures Wismuthoxyd ausscheidet.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt, in eine weingeistige Lösung von Jodbisäthyl geleitet, nach einiger Zeit die Bildung eines braunschwarzen Niederschlags, dessen Menge sich auf Zusatz von Ammoniak stark vermehrt. Derselbe ist amorph und riecht unangenehm, nach Schwefeläthyl; nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier und im leeren Raume zeigte er sich als fast reines Schwefelwismuth.

Hinsichtlich der Verbindungen des *Quecksilberäthyls* *) fand Dünhaupt Folgendes.

Chlorquecksilberäthyl, in der S. 376 beschriebenen Weise dargestellt, bildet prachtvolle silberglänzende Blättchen; es löst sich nur schwierig in kaltem, reichlich in kochendem Weingeist, wenig in Aether, fast gar nicht in Wasser. Schon bei etwa 40° sublimirt es in schönen dünnen Blättchen, ohne vorher zu schmelzen; an der Luft liegend verflüchtigt es sich; auf dem Wasserbade erhitzt schmilzt es zu einer klaren öligen Flüssigkeit und verdampft ohne Rückstand. Seine Zusammensetzung ist $(C_4H_5)Hg_2$, Cl.

	Gefunden					Berechnet	
Quecksilber	76,23	—	—	—	—	Hg_2	75,63
Kohlenstoff	8,73	8,87	9,02	9,62	9,39	C_4	9,06
Wasserstoff	1,45	1,87	1,93	1,94	2,00	H_5	1,90
Chlor	13,75	13,60	—	—	—	Cl	13,41
							100,00.

Bromquecksilberäthyl erhält man, wenn man bei der S. 375 f. besprochenen Zersetzung des Wismuthäthyls Quecksilberbromid an der Stelle von Quecksilberchlorid anwendet. Man erhält es auch durch Vermischen von Quecksilberäthyloxydhydrat mit Bromwasserstoffsäure, oder indem man zu der weingeistigen Lösung des Quecksilberäthyloxydhydrates so lange eine weingeistige Lösung von Brom setzt, als dessen Farbe noch verschwindet; im letzteren Falle bildet sich zugleich auch bromsaures Quecksilberäthyloxyd. Das Bromquecksilberäthyl gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem Chlorquecksilberäthyl. Es ergab 25,84 pC. Brom; nach der Formel $(C_4H_5)Hg_2$, Br berechnen sich 25,89.

Jodquecksilberäthyl wurde erhalten, indem die weingeistige Lösung des Quecksilberäthyloxydhydrates so lange mit einer weingeistigen Lösung von Jod vermischt wurde, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwand. Bei

*) Vergl. auch Strecker's Untersuchung; diese Annalen XCII, 75

Anwendung einer warmen verdünnten Lösung scheidet sich das Jodquecksilberäthyl in schönen weifsen Blättchen aus, die der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung sich ganz entsprechend verhalten, aber nach längerer Zeit eine schwach gelbliche Färbung annehmen. Sie ergaben 36,18 pC. Jod; nach der Formel $(C_4H_5)Hg_2$, J berechnen sich 35,65.

Schwefelquecksilberäthyl entsteht beim Zusatz von Schwefelammonium zu einer weingeistigen Lösung von Chlorquecksilberäthyl als ein pulveriger gelblichweifser Niederschlag; die Verbindung löst sich leicht in überschüssigem Schwefelammonium, leicht auch in Aether und in Weingeist. Beim Abdampfen der weingeistigen Lösung tritt bald Zersetzung unter Abscheidung von Schwefelquecksilber ein; in geringerer Menge findet diefs bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung statt, welche die Verbindung krystallisirt ausscheidet. Die Zusammensetzung derselben ist $(C_4H_5)Hg_2$, S.

	Gefunden		Berechnet
Quecksilber	81,05	Hg_2	81,63
Kohlenstoff	8,95	C_4	9,79
Wasserstoff	1,96	H_5	2,05
Schwefel	6,10	S	6,53
			100,00.

Cyanquecksilberäthyl. — Bei Zusatz einer weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl zu einer weingeistigen Lösung von Cyanquecksilber in der S. 375 f. angegebenen Weise bleibt die Flüssigkeit klar, aber ein eigenthümlicher widriger Geruch macht sich bemerkbar; nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von Wismuthoxydhydrat, und die hiervon abfiltrirte, penetrant riechende Flüssigkeit hinterläfst nach dem Abdampfen reines Cyanquecksilber. Wird aber die weingeistige Lösung des Quecksilberäthyloxydhydrates mit starker Cyanwasserstoffsäure gesättigt, so entsteht sehr leicht Cyanquecksilberäthyl, welches sich nach einiger Zeit krystallinisch ausschei-

det. Diese Verbindung ist in Weingeist und Aether leicht löslich; sie ist sehr flüchtig und entwickelt beim Erhitzen in einer Glasröhre einen äufserst widerwärtigen, die Respirationsorgane stark afficirenden Geruch; sie scheint sehr giftig zu seyn.

Quecksilberäthyloxydhydrat wird erhalten, indem man eine Lösung von Chlorquecksilberäthyl in kochendem Weingeist mit frisch gefälltem und mit Weingeist ausgewaschenem Silberoxyd schüttelt, aus der von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit auf dem Wasserbade den Weingeist fast vollständig abdestillirt, und den Rückstand über Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe bringt. Das reine Quecksilberäthyloxydhydrat bleibt nach Verlauf einiger Tage als eine ölige, fast farblose Flüssigkeit zurück; es löst sich leicht in Wasser und in Weingeist. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt ungemein ätzend, fühlt sich schlüpfrig an und verursacht bei einiger Berührung mit der Haut heftiges Brennen und Blasenbildung. Es scheidet Ammoniak sogleich aus seinen Verbindungen aus; Kali und Magnesia scheidet es aus ihren Lösungen nicht aus; aus einer Lösung von gewöhnlichem Alaun fällt es Thonerdehydrat. Wird es mit metallischem Zink zusammengebracht, so amalgamirt sich letzteres und in der Flüssigkeit befindet sich dann Zinkäthyl. Es fällt aus schwefelsaurem Zinkoxyd Zinkoxydhydrat, aus schwefelsaurem Kupferoxyd beim Erwärmen einen grünlichgrauen Niederschlag, aus Eisenchlorid einen hellgelben flockigen, beim Erhitzen rothbraun werdenden Niederschlag, aus Zinnchlorür einen voluminösen weifsen Niederschlag, aus Goldchlorid einen gelben Niederschlag (bei längerem Erwärmen scheidet sich Gold als braunes Pulver aus), mit Platinchlorid einen gelblich-weifsen Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten in krystallinischen Blättchen ausscheidet.

Salpetersaures Quecksilberäthyloxyd wird durch Sättigen der Base mit Salpetersäure erhalten und bleibt nach dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade als ölige Flüssigkeit zurück, die nach dem Erkalten talgartig erstarrt, in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, und beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen abbrennt. Die Zusammensetzung ist $(C_4H_5)Hg_2O$, NO_5.

	Gefunden		Berechnet
Quecksilber	—	Hg_2	68,73
Kohlenstoff	8,44	C_4	8,23
Wasserstoff	1,84	H_5	1,74
Sauerstoff	—	O	2,75
Salpetersäure	10,80	NO_5	18,55
			100,00.

Schwefelsaures Quecksilberäthyloxyd wurde dargestellt durch Schütteln von 1 Aeq. fein gepulverten schwefelsauren Silberoxyds mit der weingeistigen Lösung von 1 Aeq. Chlorquecksilberäthyl und Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit. Es krystallisirt in silberglänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $(C_4H_5)Hg_2O$, SO_3.

	Gefunden		Berechnet
Quecksilber	71,43	Hg_2	72,20
Kohlenstoff	8,88	C_4	8,66
Wasserstoff	1,90	H_5	1,81
Sauerstoff	—	O	2,89
Schwefelsäure	14,40	SO_3	14,44
			100,00.

Phosphorsaures Quecksilberäthyloxyd wurde dargestellt durch Digeriren von dreibasischem phosphorsaurem Silberoxyd und Chlorquecksilberäthyl mit schwachem Weingeist, Concentriren des Filtrats bei möglichst gelinder Wärme, Ausziehen des phosphorsauren Quecksilberäthyloxyds aus der syrupdicken Flüssigkeit mittelst Wasser, und Verdunstenlassen dieser Lösung im leeren Raume; es bildet eine zähe, durchscheinende,

fast farblose Masse. — Das *kohlensaure*, das *oxalsaure* und das *essigsaure* Salz des Quecksilberäthyloxyds sind krystallisirbar; am schwierigsten unter diesen krystallisirt das kohlensaure Salz.

Ueber Jodamyl und dessen Einwirkung auf Zinnnatrium

hat A. Grimm*) unter Löwig's Leitung Untersuchungen angestellt.

Zur Darstellung von Jodamyl läfst er 10 Unzen Jod und eine kleine Menge Phosphor auf 8 Unzen reinen Amylalkohol einwirken. Der Amylalkohol wird mit 4 bis 5 pC. Wasser vermischt und mit Jod gesättigt, die auf etwa 50° erwärmte Jodlösung mit etwas (etwa ½ Loth) Phosphor geschüttelt bis Entfärbung eingetreten ist, wieder mit Jod gesättigt und mit Phosphor behandelt, bis die angegebene Menge Jod verbraucht ist; bei diesen Operationen mufs man, so oft beträchtliche Wärmeentwicklung stattfindet, die Flüssigkeit gut abkühlen. Die zuletzt erhaltene, stark rauchende Flüssigkeit läfst man 24 Stunden stehen und unterwirft sie dann der Destillation, schüttelt das Destillat mit Wasser und versetzt es mit kleinen Quantitäten Jod, so lange die Farbe des letztern noch verschwindet, trennt die am Boden ausgeschiedene schwerere Flüssigkeit vom Wasser, destillirt sie abermals, wascht das Destillat wie vorher mit Wasser, läfst es einige Zeit über Chlorcalcium stehen, und rectificirt es. Bei der fractionirten Destillation der so erhaltenen Flüssigkeit beginnt dieselbe bei etwa 130° zu sieden, aber der Siedepunkt steigt allmälig bis 149°, wo er constant bleibt, und bei der letzteren Temperatur geht reines Jodamyl über.

*) J. pr. Chem. LXII, 385.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	30,57	C_{10}	30,83
Wasserstoff	5,89	H_{11}	5,53
Jod	64,10 62,61	J	63,84
			100,00.

Das reine Jodamyl ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich schwer in wasserhaltigem Weingeist, ist mit wasserfreiem Weingeist und mit Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Es siedet bei 149°; sein spec. Gewicht ist 1,4936 bei 20°. Diese Resultate stimmen mit den von Frankland*) erhaltenen überein.

Einwirkung des Jodamyls auf Zinnnatrium. — Jodamyl wirkt auf eine Legirung von 1 Theil Natrium und 6 Th. Zinn**) heftig ein, namentlich wenn das Jodamyl Amylalkohol beigemischt enthält und dem Zinnnatrium kein Sand zugemengt wird. — 5 bis 6 Loth Zinnnatrium werden in einem eisernen Mörser unter allmäligem Zusatz der doppelten Menge Sand rasch zerstofsen, sofort in einen Glaskolben von 5 bis 6 Unzen Inhalt gebracht und so viel Jodamyl zugesetzt, dafs eine breiartige Masse entsteht; dann setzt man eine Destillationsröhre auf und läfst das Gemenge einige Minuten stehen. Tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung ein, so erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbad, nimmt ihn aber sogleich von diesem, wenn die Einwirkung beginnt, die sich dann rasch unter solcher Wärmeentwicklung vollendet, dafs das überschüssig zugesetzte Jodamyl vollständig abdestillirt. Der noch heifse Kolben wird dann luftdicht verschlossen. In derselben Weise verfährt man mit mehreren anderen Kolben. Nach dem Erkalten derselben bildet ihr Inhalt eine trockene gelbgefärbte pulverförmige Masse. Diese wird in eine fast

*) Diese Annalen LXXIV, 41.

**) Ueber die Darstellung derselben vergl. diese Annalen LXXXIV, 398.

ganz mit Aether gefüllte Flasche gebracht, mit diesem mehrere Male stark geschüttelt, und das Ganze ohne Anwendung eines luftdichten Verschlusses so lange stehen gelassen, bis sich der Aether ganz klar abgeschieden hat. Die ätherische Lösung wird abgegossen und der Rückstand so lange wiederholt mit Aether behandelt, als dieser noch Erhebliches aufnimmt. Die tiefroth gefärbte, durchsichtige ätherische Lösung wird in eine geräumige Retorte gebracht, mit etwa $^1/_8$ wasserfreien Weingeists versetzt, und der Aether gänzlich abdestillirt. Auf dem Boden der Retorte findet sich dann eine dunkelrothe schmierige harzige Masse (*A*), von welcher die heifse gelbe weingeistige Lösung sogleich abgegossen und gut verschlossen wird. Letztere scheidet bei dem Erkalten eine schwach-gelbe dicke Masse (*B*) ab, und die über dieser stehende weingeistige Flüssigkeit (*C*) ist farblos.

Die Masse *A* schmilzt leicht beim Erwärmen, brennt mit heller Flamme unter Entwicklung eines starken weifsen Rauchs von Zinnoxyd, wird von Salpetersäure mit grofser Heftigkeit oxydirt, ist in Weingeist fast unlöslich, löst sich jedoch sehr leicht in Aether mit tief-rother Färbung, unter Hinterlassung eines gelben, nach längerem Liegen an der Luft weifsen Pulvers (*a*). Die davon getrennte ätherische Lösung schied beim Mischen mit wasserfreiem Weingeist ein ziegelmehlfarbiges Pulver ab, welches zu einer harzigen rothen Masse (*b*) zusammenbackte; die davon getrennte rothgelbe weingeistig-ätherische Flüssigkeit entfärbte sich bei Zusatz von Wasser vollständig unter Abscheidung einer gelben schmierigen Masse (*c*).

Das Pulver *a* hinterliefs beim Auflösen in mit etwas Salzsäure versetztem Weingeist eine kleine Menge eines gelben Körpers. Die Lösung wurde mittelst Ammoniak versetzt, mit viel Wasser vermischt, und der Weingeist und das Ammoniak durch Erwärmen vertrieben. Es schied sich ein blen-

dend-weifses lockeres Pulver aus. Als dieses Pulver nach dem Trocknen mit Weingeist und etwas Schwefelsäure in der Wärme behandelt wurde, blieb das schwefelsaure Salz eines Radicals $(C_{10}H_{11})Sn$, des *Stannamyls*, ungelöst; in die weingeistige Lösung ging hingegen das schwefelsaure Salz eines Radicals $(C_{10}H_{11})_2Sn_2$, des *Methylenstannamyls*, über, welches daraus durch Wasser als eine zähe, später erhärtende Masse niedergeschlagen werden konnte.

Die rothe harzige Masse *b* wurde in Aether gelöst (die Lösung reducirte Silbersalze sogleich), mit Jod gesättigt und hierauf mit weingeistiger Ammoniaklösung geschüttelt, wobei sich ein weifses Pulver ausschied, das sich als ein Gemenge der Oxyde von *Stannamyl* $(C_{10}H_{11})Sn$ und von *Methylenstannamyl* $(C_{10}H_{11})_2Sn_2$ erwies, welche beide in der eben angegebenen Art in Form der schwefelsauren Salze getrennt werden konnten. Die von diesem weifsen Pulver getrennte Flüssigkeit war anfangs schwach gelb gefärbt, nach einiger Zeit farblos. Sie wurde mit Wasser und Salzsäure geschüttelt und von der abgeschiedenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt; es blieb eine terpentinartige bernsteingelbe Masse zurück, die Chlorverbindung eines Radicals $(C_{10}H_{11})Sn_2$, des *Bistannamyls*.

Die Masse *c* (S. 385) wurde gleichfalls in Aether gelöst (die Lösung reducirte ebenfalls salpetersaures Silberoxyd), mit Jod gesättigt, mit etwas Weingeist vermischt und der Aether abdestillirt. Bei dem Schütteln der rückständigen weingeistigen Lösung mit Ammoniak schlug sich ein weifses Pulver nieder, das Oxyd des *Methylenstannamyls* $(C_{10}H_{11})_2Sn_2$. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde mit etwas Salzsäure übersättigt, mit Aether vermischt, und durch einen grofsen Zusatz von Wasser die ätherische Lösung der Chlorverbindung abgeschieden. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterliefs diese eine schwachgelb gefärbte ölige

Flüssigkeit. Als die Lösung der letzteren in Weingeist durch tropfenweises Zugiefsen von Wasser theilweise gefällt wurde, schied sich eine schmierige, aber bald fest werdende Masse ab, deren Lösung in Weingeist Krystalle der Chlorverbindung von *Methylenstannamyl* $(C_{10}H_{11})_2 Sn_2$ ergab; das bei Zusatz von Wasser gelöst Bleibende wurde mit Aether gemischt, die ätherische Lösung durch Wasser ausgeschieden, erst im Wasserbad, dann unter der Luftpumpe verdunstet und der Rückstand zuletzt noch mit etwas Chlorcalcium zusammengestellt. Der letztere Rückstand erwies sich als die Chlorverbindung eines Radicals $(C_{10}H_{11})_3 Sn_2$, des *Methstannamyls*.

Die Masse *B* (S. 385) war gelb und dickflüssig; ihr Geruch war nur unbedeutend. Sie löste sich nur schwierig in kaltem Weingeist; in dieser Lösung brachte salpetersaures Silberoxyd sogleich einen Niederschlag von metallischem Silber hervor. Sie löste sich, unter Hinterlassung eines weifsen Pulvers, leicht in Aether. Die ätherische Lösung wurde nach dem Filtriren so lange mit Jod versetzt, bis sie damit schwach gesättigt war, und nach dem Vermischen mit etwas Weingeist der Aether abdestillirt. Die rückständige weingeistige Lösung wurde mit Ammoniak und etwas Kalilösung versetzt und eine grofse Menge Wasser hinzugefügt, wo sich eine schmierige ölige Masse ausschied, ein Gemenge der Oxyde von *Methylenstannamyl* $(C_{10}H_{11})_2 Sn_2$ und *Methstannamyl* $(C_{10}H_{11})_3 Sn_2$; die Trennung der Chlorverbindungen dieser beiden Radicale wurde im Wesentlichen, wie es in dem zunächst Vorhergehenden angegeben ist, ausgeführt.

Die weingeistige Flüssigkeit *C* (S. 385) enthielt keine Jodverbindungen; sie gab mit weingeistigem salpetersaurem Silberoxyd versetzt einen starken Niederschlag von metallischem Silber. Bei Zusatz von Wasser schied sich aus ihr

ein beinahe farbloses Oel von terpentinartiger Consistenz ab, welches sich in Weingeist und in Aether leicht löste. — Zu der ursprünglichen weingeistigen Flüssigkeit *C* wurde Jod gesetzt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwand, dann der Weingeist gröfstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Ammoniak versetzt, wobei sich ein weifses Pulver (*d*) abschied. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether und dann mit so viel Wasser vermischt, dafs sich derselbe wieder abschied; bei der Destillation der ätherischen Lösung blieb eine fast wasserhelle ölige Flüssigkeit zurück. Diese wurde gleichfalls in Weingeist gelöst, die Lösung mit Kalilauge geschüttelt, Aether und Wasser zugesetzt und aus der ätherischen Lösung der Aether abdestillirt. Es blieb als Rückstand eine ölige farblose Flüssigkeit, die mit verdünntem Weingeist gewaschen und dann in wasserfreiem Weingeist gelöst wurde; beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade und nachherigem Trocknen des Rückstands im leeren Raume wurde eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von der Consistenz des Baumöls und eigenthümlichem, schwachem aber angenehmem Geruch erhalten, welche in Wasser unlöslich, in wasserfreiem Weingeist und namentlich in Aether leicht löslich war, und mit heller Farbe unter Verbreitung eines Rauchs von Zinnoxyd brannte; ihre Lösungen reagiren stark alkalisch, ihr Geschmack ist jedoch nicht ätzend, sondern schwach an Terpentin erinnernd. Diese Verbindung ist das Oxyd eines als ***Methstannbiamyl*** bezeichneten Radicals $(C_{10}H_{11})_4Sn_2$.

Das weifse Pulver *d* (s. oben) wurde mit Weingeist und etwas Salzsäure zum Kochen erhitzt, wobei sich ein Theil auf dem Boden des Gefäfses in Gestalt einer öligen Flüssigkeit ausschied, die beim Erkalten erstarrte. Das Ausgeschiedene wurde in Aether gelöst und die Lösung mit etwas Weingeist versetzt dem freiwilligen Verdunsten überlassen.

Es schieden sich fast geruchlose weifse nadelförmige Krystalle aus, die auf dem Wasserbade zu einer öligen Flüssigkeit schmolzen und in Weingeist schwer löslich, in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich waren, und sich als die Chlorverbindung von *Methylenstannamyl* $(C_{10}H_{11})_2 Sn_2$ erwiesen. — Dem bei Behandlung des weifsen Pulvers mit Weingeist und Salzsäure gelöst Bleibenden wurde Aether und dann so viel Wasser zugesetzt, dafs sich der Aether wieder ausschied. Bei dem freiwilligen Verdunsten dieser ätherischen Lösung blieb eine gelbliche ölige Masse zurück, die bei etwa 4° erstarrte. Aus der weingeistigen Lösung derselben schlug eine geringe Menge Wasser, tropfenweise zugesetzt, eine weifse Masse nieder, deren Lösung in ätherhaltigem Weingeist bei freiwilliger Verdunstung Krystalle der Chlorverbindung von *Methylenstannamyl* $(C_{10}H_{11})_2 Sn_2$ gab. Die von dieser weifsen Masse getrennte Lösung wurde auf dem Wasserbade und dann im leeren Raume verdunstet und hinterliefs eine gelbliche ölige, bei 1 bis 2° krystallinisch erstarrende Masse. Nachdem aus der weingeistigen Lösung der letzteren abermals ein Theil durch Zusatz von Wasser ausgefällt war, gab das gelöst Gebliebene beim Abdunsten die Chlorverbindung des *Stannamyls* $(C_{10}H_{11})Sn$.

Als Methoden, welche zum Zweck der Trennung der hier gefundenen Radicale etwas schneller zum Ziele führen, giebt Grimm folgende an.

Erste Methode. — Die ätherische Lösung des Gemenges von Radicalen, wie sie nach der S. 384 f. angegebenen Weise bei der Extraction der durch Einwirkung von Jodamyl auf Zinnnatrium erhaltenen Massen gewonnen wird, wird mit Weingeist gemischt und der Aether abdestillirt. Nach dem Erkalten wird die weingeistige Lösung von dem Ausgeschiedenen getrennt, mit Jod gesättigt, und durch Aether die Jod-

verbindung des *Methstannbiamyls* ausgezogen; das Radical dieser Verbindung bleibt nämlich vollständig in der weingeistigen Lösung zurück. Die ausgeschiedene Masse wird nun in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Jod gesättigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand in wasserfreiem Weingeist gelöst. Man schüttelt nun die weingeistige Lösung in (nicht allzu überschüssige) Kalilauge, wo eine weifse salbenartige Masse ausgefällt wird, welche ein Gemenge der Oxyde von *Bistannamyl*, *Methylenstannamyl* und *Stannamyl* ist, während das Oxyd von *Methstannamyl* gröfstentheils im Weingeist gelöst bleibt. Der von der Flüssigkeit getrennte Niederschlag wird mit Aether behandelt, wo sich die Oxyde von *Bistannamyl* und *Methstannamyl* lösen, während die Oxyde von *Stannamyl* und *Methylenstannamyl* ungelöst bleiben. Letztere trennt man am besten als schwefelsaure Salze (vergl. S. 386); doch kann man sie auch in Weingeist und etwas Salzsäure lösen und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen, wo zuerst die Chlorverbindung des *Methylenstannamyls* herauskrystallisirt. Von dem in Aether gelösten Theile wird der Aether abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Weingeist behandelt, wo sich das Oxyd des *Methstannamyls* löst, während das Oxyd des *Bistannamyls* gröfstentheils ungelöst bleibt.

Zweite Methode. — Man läfst die ätherische Lösung des gesammten Radicalgemenges, welcher man etwas Weingeist zusetzt, an der Luft langsam verdunsten. Indem sich die Radicale nach und nach oxydiren, scheiden sich die Oxyde von *Stannamyl* und *Methylenstannamyl* allmälig aus, während die andern Oxyde in Lösung bleiben. Letztere wird verdunstet und der Rückstand wiederum mit Weingeist behandelt, welcher die Oxyde von *Methstannamyl* und *Methstannbiamyl* auflöst, das Oxyd von *Bistannamyl* aber gröfstentheils ungelöst hinterläfst. Wird diese weingeistige Lösung mit Salzsäure gesättigt und dann Wasser tropfenweise zugesetzt, so

scheidet sich zuerst die Chlorverbindung des *Methstannamyls* fast rein aus, während die Chlorverbindung des *Methstannbiamyls* selbst in wässerigem Weingeist ziemlich leicht löslich ist.

Sämmtliche im Vorstehenden genannten Radicale sind fettartige schmierige Massen, welche in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich sind. Ihre Löslichkeit in Weingeist ist im Allgemeinen um so geringer, je mehr Zinn sie enthalten. An der Luft verhalten sie sich ziemlich indifferent, rauchen nicht und nehmen noch weniger Sauerstoff unter Entzündung auf. Auch besitzen sie keinen besonders hervorstechenden Geruch. Beim Zusammenbringen mit rauchender Salpetersäure werden sie mit grofser Heftigkeit oxydirt, wobei gewöhnlich eine starke Verpuffung und Umherspritzen der Masse, jedoch ohne Entzündung, erfolgt. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft oxydiren sie sich rasch. Bei tropfenweisem Zusatz von Brom zu den Radicalen findet heftige Reaction und beträchtliche Wärmeentwicklung statt, auch bei Zusatz weingeistiger Lösungen von Jod oder Brom. Die Oxyde sämmtlicher Radicale werden durch Ammoniak aus ihren Verbindungen ausgeschieden. Die Lösungen der Oxyde reagiren stark alkalisch. Fast sämmtliche Verbindungen der Radicale, welche Zinn und Amyl enthalten, sind geruchlos; sie haben im Allgemeinen wenig Neigung, zu krystallisiren. Diese Radicale und ihre Verbindungen sind nicht flüchtig.

Bezüglich der Verbindungen der einzelnen Radicale giebt Grimm Folgendes an:

Verbindungen des Bistannamyls $(C_{10}H_{11})Sn_2$. — Das *Oxyd* ist eine terpentinartige, in der Kälte spröde, vollkommen durchsichtige Masse, schwer löslich in wasserfreiem Weingeist, leicht löslich in Aether und in einer Mischung von Weingeist und Aether. Die *Chlorverbindung* ist ebenfalls eine dicke

durchsichtige, in Aether und Weingeist lösliche Masse; in gleicher Form erscheint auch das *schwefelsaure Salz*.

Oxyd				Chlorverbindung			
	berechnet	gefunden			berechnet	gefunden	
Sn_2	59,89	59,10	58,75	Sn_2	52,56	—	—
$(C_{10}H_{11})$	36,04	—	—	$(C_{10}H_{11})$	31,63	—	—
O	4,06	—	—	Cl	15,81	15,32	15,65
	100,00.				100,00.		

Verbindungen des Stannamyls $(C_{10}H_{11})Sn$. — Das *Oxyd* ist ein blendend weifses, amorphes, geruchloses Pulver, fast unlöslich in Aether, etwas löslich in siedendem Weingeist; darin wurden gefunden 40,15 u. 42,53 pC. Zinn, während sich nach der Formel $(C_{10}H_{11})SnO$ 42,75 pC. berechnen. Die *Chlorverbindung* bildet über 15° ein dickes durchsichtiges Oel, welches aber bei 4 bis 5° zu einer krystallinischen Masse erstarrt; sie riecht schwach, kampferartig, fühlt sich fettartig an und brennt mit heller, grün gesäumter Flamme; sie löst sich leicht in Weingeist und in Aether. Das *schwefelsaure Salz* ist ein weifses amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und in Aether, wenig löslich in Weingeist; es wurden darin gefunden 21,90 und 21,98 pC. Schwefelsäure, während sich nach der Formel $(C_{10}H_{11})SnO, SO_3$ 22,47 pC. berechnen.

Chlorverbindung		
	berechnet	gefunden
Sn	35,65	34,20
C_{10}	36,25	37,79
H_{11}	6,65	6,72
Cl	21,45	20,26
	100,00.	

Verbindungen des Methylenstannamyls $(C_{10}H_{11})_2Sn_2$. — Das *Oxyd* gleicht dem des vorhergehenden Radicals; darin gefunden wurden 43,87 und 44,10, in dem Product einer andern Darstellung 43,82 pC. Zinn, während sich nach der Formel

$(C_{10}H_{11})_2Sn_2O$ 44,03 pC. berechnen. Die *Chlorverbindung* ist in Weingeist schwieriger löslich, als die des vorhergehenden Radicals, und riecht etwas stärker; sie scheidet sich aus der weingeistigen Lösung in deutlichen säulenförmigen Krystallen ab, die bei etwa 70° zu einer öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Das *schwefelsaure Salz* bleibt beim Abdampfen der weingeistigen Lösung als amorphe durchsichtige Masse zurück; es ist in Weingeist leicht löslich, und wird aus dieser Lösung durch Wasser als ein weifses flockiges Pulver ausgeschieden, welches bei ungefähr 100° zu einer harzigen Masse zusammenbackt (es wurden darin gefunden 13,14 pC. Schwefelsäure; der Formel $(C_{10}H_{11})_2Sn_2O$, SO_3 entsprechen 12,99 pC.).

		Chlorverbindung				
	berechnet	gefunden				
Sn_2	39,93	39,23	39,43	—	—	—
C_{20}	40,60	39,28	39,98	—	—	—
H_{22}	7,45	7,59	7,81	—	—	—
Cl	12,02	11,76	11,00	11,40	11,85	11,55
	100,00.					

Verbindungen des Methstannamyls $(C_{10}H_{11})_3Sn_2$. — Das *Oxyd* bildet eine dickölige durchsichtige Masse; man erhält es leicht, wenn man die ätherische Lösung der Chlorverbindung mit ein wenig einer weingeistigen Kalilösung schüttelt, dann viel Wasser zusetzt, und die sich ausscheidende ätherische Lösung des Oxyds verdunsten läfst. Die *Chlorverbindung* ist ein schwach gelb gefärbtes, durchsichtiges, in Wasser unlösliches Oel, welches in Weingeist leicht löslich ist und durch Wasser wiederum ausgefällt werden kann. Das *schwefelsaure Salz* erhält man am besten, wenn man der weingeistigen Lösung des Oxyds etwas Schwefelsäure zufügt und dann die Verbindung durch Wasser ausfällt; den mit Wasser abgewaschenen Niederschlag löst man nochmals in

Weingeist und läfst diesen verdunsten, wo das schwefelsaure Salz in Gestalt einer durchsichtigen amorphen Masse zurückbleibt, die sowohl in Weingeist als in Aether ziemlich löslich ist (darin wurden gefunden 10,82 pC. Schwefelsäure; nach der Formel $(C_{10}H_{11})_2Sn_2O$, SO_3 berechnen sich 10,55).

	Oxyd			*Chlorverbindung*		
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden	
Sn_2	34,80	34,64	35,21	Sn_2 32,19	32,04	32,56
C_{20}	53,09	52,36		C_{20} 48,83	47,31	
H_{22}	9,74	9,51		H_{22} 9,31	10,36	
O	2,37	—		Cl 9,67	9,06	9,41
	100,00.			100,00.		

Verbindungen des Methstannbiamyls $(C_{10}H_{11})_4Sn_2$. — Das Radical ist eine farblose ölige Flüssigkeit, leicht in Weingeist und in Aether löslich. Das *Oxyd* ist ein farbloses dünnflüssiges, in Weingeist leicht lösliches Oel von angenehmem, an Jasmin erinnerndem Geruch. Die *Chlorverbindung* ist gleichfalls ein farbloses Oel, welches sich schon in wasserhaltigem Weingeist löst, aber durch Zusatz von mehr Wasser zu der Lösung gefällt wird (gefunden 8,33; 8,20 pC. Chlor; berechnet nach der Formel $(C_{10}H_{11})_4Sn_2Cl$ 8,11 pC.). Die *Jodverbindung* krystallisirt bei niederer Temperatur, schmilzt aber leicht zu einer öligen Flüssigkeit.

	Oxyd			*Jodverbindung*		
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden	
Sn_2	28,78	29,33	29,21	Sn_2 22,12	22,27	
C_{40}	58,54	58,05	57,05	C_{40} } 53,67	—	
H_{44}	10,73	10,64	10,01	H_{44} }		
O	1,95	—	—	J 24,01	23,68	
	100,00.			100,00.		

Ueber Caprylalkohol.

J. Bouis hatte vor einiger Zeit gefunden, dafs bei Einwirkung von Kalihydrat auf Ricinusöl, Ricinolamid oder Ricinölsäure eine flüchtige Flüssigkeit entsteht, welche er in beinahe gleichzeitigen Mittheilungen einmal als Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$, ein andermal als Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$ beschrieb*). Von den andern Chemikern, welche diesen Gegenstand bearbeiteten, erhielten einige Resultate, welche diese Flüssigkeit als Oenanthylalkohol betrachten liefsen; so namentlich Railton**) und Wills***). Die Untersuchungen Moschnin's†) sprachen dafür, dafs diese Flüssigkeit Caprylalkohol sey, und dafür hat sich jetzt auch Bouis selbst††) in bestimmter Weise ausgesprochen. Letzterer giebt über den Caprylalkohol und die Abkömmlinge desselben Folgendes an.

Der *Caprylalkohol* $C_{16}H_{18}O_2$ ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, welche auf Papier nach Art der flüchtigen Oele Flecken hervorbringt; er ist unlöslich in Wasser, löslich in gewöhnlichem Weingeist, Holzgeist, Aether und Essigsäure; er löst Fette, Harze, Schwefel, Phosphor und Jod leicht auf. Er verbrennt mit schöner weifser Flamme; er ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht. Sein spec. Gewicht ist 0,823 bei 17°; er siedet bei 760^{mm} Barometerstand bei 179°. Durch Schwefelsäure wird er zu Caprylätherschwefelsäure oder zu einem flüssigen, mit ölbildendem Gas, Amylen u. s. w. isomeren Kohlenwasserstoff; der letztere kann auch durch Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink erhalten werden.

*) Diese Annalen LXXX, 303 und 306.
**) Chem. Soc. Qu. J. VI, 205.
***) Chem. Soc. Qu. J. VI, 307.
†) Diese Annalen LXXXVII, 111.
††) Compt. rend. XXXVIII, 935.

Kalium und Natrium wirken auf ihn ein und geben Verbindungen, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Alkalimetall ersetzt ist. Er verbindet sich mit Chlorcalcium zu einer gut krystallisirbaren Verbindung, welche in der Kälte löslicher ist als in der Wärme und durch Wasser zersetzt wird.

Das Ricinusöl giebt bei angemessener Behandlung mit Kali immer ein Viertheil seines Gewichts an Fettsäure und ein Viertheil seines Volums an farblosem Caprylalkohol; das Uebrige ist ein Gemenge einer flüssigen, der Oelsäure ähnlichen Säure und einer festen Säure von der Zusammensetzung der Aethalsäure. Der mehrfach über festes Aetzkali rectificirte Caprylalkohol geht ohne Färbung und bei ganz constantem Siedepunkt über. Zahlreiche Analysen, die mit den aus Ricinusöl von Amerika, Frankreich und Deutschland dargestellten Producten ausgeführt wurden, entsprachen der Formel $C_{16}H_{18}O_2$, welche einer Condensation des Dampfes auf 4 Volume entspricht. Uebereinstimmende Resultate wurden mit dem Caprylalkohol erhalten, welcher durch Behandlung von reiner Ricinölsäure mit Kali dargestellt war.

Caprylen $C_{16}H_{16}$ ist eine farblose, das Licht stark brechende, ziemlich stark riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche, mit stark leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,723 spec. Gewicht bei 17°; es siedet bei 760^{mm} Barometerstand bei 125° ohne sich zu zersetzen; das Mittel mehrerer Bestimmungen der Dampfdichte war 3,86, welche Zahl sich auch für eine Condensation des Dampfes auf 4 Volume berechnet. Es wurde durch Destillation des Caprylalkohols mit Schwefelsäure oder mit geschmolzenem Chlorzink erhalten. — Bei Einwirkung gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure erhält man, je nach der Dauer derselben, Caprylätherschwefelsäure $C_{16}H_{17}O$, HO, 2 SO_3, oder ein Gemisch von Caprylen und dem schwefelsauren Aether, oder einen mit dem Caprylen isomeren Kohlenwasser-

stoff von 0,814 spec. Gewicht, dessen Siedepunkt von 250° an rasch steigt und dessen Geruch dabei unerträglich an Schweifs erinnernd wird.

Die *Caprylätherschwefelsäure* ist eine farblose syrupdicke, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Flüssigkeit, welche beim Erhitzen sich schwärzt und zersetzt und bei dem Kochen der Lösung Caprylalkohol giebt. Man erhält sie durch genaue Zersetzung ihres Barytsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure oder ihres Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Flüssigkeit im leeren Raum. — Ihr Barytsalz ist weifs, von perlmutterartigem fettigem Ansehen, leicht löslich in Wasser und in Weingeist, aus welcher letzteren Lösung es sich manchmal in nadelförmigen Krystallen abscheidet; es schmeckt sehr bitter, hintennach süfs; es zersetzt sich gegen 100° und schon bei zu langem Verweilen im luftleeren Raum; die Analyse des durch Pressen zwischen Papier getrockneten Salzes gab Zahlen, welche mit der Formel $C_{16}H_{17}O$, BaO, 2 SO_3 + 3 HO übereinstimmen. — Das Kalisalz, durch Zersetzung des vorhergehenden Salzes oder durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali dargestellt, ist weifs, perlmutterglänzend, verändert sich nicht an der Luft, löst sich leicht in Wasser und in Weingeist; beim Erhitzen zeigt es beginnendes Schmelzen und brennt es ohne Verkohlung mit leuchtender Flamme. Ueber 100° zersetzt es sich. Seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_{17}O$, KO, 2 SO_3 + HO.

	berechnet	gefunden	
Schwefelsaures Kali	33,9	34,1	33,9
Kohlenstoff	37,3	37,1	37,2
Wasserstoff	6,9	6,9	6,9

Das *essigsaure Capryl* $C_{16}H_{17}O$, $C_4H_3O_3$ ist eine Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, gegen 190° siedend; man erhält es leicht aus Caprylalkohol und Essigsäure durch Einwirkung von salzsaurem Gas oder aus Caprylalkohol, essigsaurem Natron und Schwefelsäure.

Das *Chlorcapryl* $C_{16}H_{17}Cl$ ist eine in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche Flüssigkeit, deren Lösung die Silbersalze nicht fällt. Es brennt mit rufsender grüngesäumter Flamme. Es riecht sehr deutlich nach Orangen. Sein Siedepunkt liegt fast constant bei 175°. Es wurde direct durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Caprylalkohol oder auch mittelst Phosphorsuperchlorid dargestellt. — Das *Jodcapryl* ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich.

Bei Einwirkung von Natrium auf das Chlorcapryl bildet sich in der Kälte *Capryl* $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}$, in der Hitze *Caprylen* $C_{16}H_{16}$.

Nach einer späteren Mittheilung von Bouis*) giebt das Chlorcapryl allerdings bei Einwirkung von Natrium in der Kälte eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{16}H_{17}$, welche man aber auch als eine Mischung von Caprylwasserstoff $C_{16}H_{18}$ und Caprylen $C_{16}H_{16}$ betrachten könne. Bei dem Erhitzen des Natriums mit Chlorcapryl schwelle ersteres an und nehme eine violette Färbung an, die bei höherer Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Uebergang der festen Masse in Chlornatrium verschwinde; das hierbei Abdestillirende bringt in einer zweiten Retorte mit Natrium zusammengebracht wiederum die blaue Färbung hervor, und so fort, bis das Abdestillirende frei von Chlor und reines Caprylen $C_{16}H_{16}$ ist. Die hier sich bildende blaue Verbindung, die auch bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Caprylen $C_{16}H_{16}$, welches in Berührung mit Natrium siedet, unter Wasserstoffentwicklung entsteht, betrachtet Bouis als $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}\\Na\end{matrix}\right\}ClNa$. Er stellte sie auch so dar, dafs er Natrium auf Caprylen, das mit etwas Chlorcapryl oder mit Chlor behandeltem Caprylen versetzt war, einwirken liefs. Die so dargestellte violette Substanz konnte im leeren

*) Compt. rend. XXXIX, 288.

Raum bei 130° ohne Zersetzung getrocknet werden. Der Luft ausgesetzt, entzündete sie sich mehrmals, vielleicht in Folge der Beimischung fein zertheilten Natriums; mit Wasser in Berührung entwickelt sie Wasserstoff und bildet sie Chlornatrium und Caprylen. Chloramyl und Chlorcetyl ergaben ähnliche Resultate und Bouis glaubt, dafs es überhaupt eine Klasse metallhaltiger organischer Verbindung von der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_mH_{m-1} \\ Me \\ Me \end{matrix}\right\} Cl\ (o.\ Br\ o.\ J) \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_mH_{m-x} \\ Me_x \\ Me \end{matrix}\right\} Cl\ (o.\ Br\ o.\ J$$

gebe.

Steinöl, Benzol, Naphtalin und ähnliche Kohlenwasserstoffe ergaben eine solche blaue Verbindung nicht.

Ueber das Caprylamin.

Cahours*) erhielt beim Erhitzen von Jodcapryl mit einer Lösung von Ammoniakgas in starkem Weingeist in zugeschmolzenen Röhren grofse, in heifsem Wasser leicht lösliche Tafeln von jodwasserstoffsaurem Caprylamin. Bei der Zersetzung dieser Verbindung mit Kali schied sich Caprylamin (Capryliak) als klare, farblose, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit ab; es ist leichter als Wasser und siedet bei 172 bis 175°. Das salzsaure Salz bildet zerfliefsliche grofse perlmutterglänzende Blätter; in der Lösung dieses Salzes bringt Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor, welcher sich in kochendem Wasser leicht löst und beim Erkalten der Lösung in glänzenden goldgelben Schuppen abscheidet. Das schwefelsaure und das salpetersaure Salz sind krystallisirbar und in Wasser leicht löslich. Mit Benzoylchlorid und mit Cumylchlorid giebt das Caprylamin dem Ben-

*) Compt. rend. XXXIX, 254.

zamid und dem Cuminamid entsprechende Verbindungen. Bei Einwirkung von Jodäthyl giebt das Caprylamin weiter substituirte Ammoniake. Cahours fand für das Caprylamin und einige seiner Verbindungen die Formeln:

$C_{16}H_{19}N$	Caprylamin.
$C_{16}H_{19}N$, JH	Jodwasserstoffs. Caprylamin.
$C_{16}H_{19}N$, HO, SO_3	Schwefels. Caprylamin.
$C_{16}H_{19}N$, HCl	Salzs. Caprylamin.
$C_{16}H_{19}N$, HCl + $PtCl_2$	Platindoppelsalz.
$(C_{16}H_{17})H(C_4H_5)N$, JH	Jodwasserstoffs. Aethylcaprylamin.

Auch W. S. Squire**) hat das Caprylamin untersucht. Er bereitete den Caprylalkohol durch Destillation der Kaliseife des Ricinusöls mit Kalihydrat ($\frac{1}{3}$ von dem Gewicht des verseiften Oels), wo unter Wasserstoffentwicklung ein aromatisch riechendes Oel überging, welches rectificirt bei 179° kochte; seine Menge betrug etwa $\frac{1}{4}$ des angewendeten Ricinusöls. Durch Auflösen eines gleichen Gewichts Jod in dem Caprylalkohol und Digeriren der Lösung mit Phosphor bis zur Entfärbung wurde das Jodcapryl dargestellt; dieses ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 193° ins Sieden kommt, sich aber dabei zersetzt und Jodwasserstoff und Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_n liefert. Das Jodcapryl wurde mit alkoholischer Ammoniaklösung in Glasröhren eingeschlossen 2 Tage lang auf 100° erhitzt, die Flüssigkeit dann zum gröfsten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Kali destillirt und das Destillat über Kali entwässert. Das rectificirte Caprylamin ist eine farblose, stark alkalische, nach Fischen riechende, bittere Flüssigkeit von 0,786 spec. Gewicht und 164° Siedepunkt. Sein Platindoppelsalz ist etwas in kaltem, leichter in heifsem

---

*) Chem. Soc. Qu. J. VII, 108.

Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und sehr leicht in Aether löslich; aus der Lösung in heifsem Wasser scheidet es sich in grofsen dünnen Blättern ab.

Caprylamin $C_{16}H_{19}N$	berechnet	gefunden		Platindoppelsalz $C_{16}H_{19}N, HCl + PtCl_2$	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	74,41	74,34	74,24	Platin	29,5	29,36	29,46
Wasserstoff	14,72	14,72	14,49	Kohlenst.	28,6	28,35	28,39
Stickstoff	10,97	11,10					

Ueber die Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf Nitronaphtalin und Nitrobenzol.

Béchamp hatte früher*) gefunden, dafs bei Einwirkung von Eisenchlorür auf Schiefsbaumwolle bei 100° unter dunkler Färbung der Flüssigkeit und Entwicklung von reinem Stickoxydgas gewöhnliche Baumwolle regenerirt wird. Er hat jetzt auch**) die Einwirkung von Eisenoxydulsalzen auf Nitronaphtalin und Nitrobenzol untersucht, und gefunden, dafs der hierbei stattfindende chemische Vorgang ein ganz anderer ist, sofern der Stickstoffgehalt nicht eliminirt und die entsprechende Base gebildet wird.

Schwefelsaures, oxalsaures und salzsaures Eisenoxydul wirken auf Nitronaphtalin und Nitrobenzol nicht ein, wohl aber essigsaures.

Erwärmt man Nitronaphtalin mit einer etwas concentrirten Lösung von essigsaurem Eisenoxydul (worin 2 Theile Eisen auf je 1 Theil Nitronaphtalin) in einem Kolben, auf welchen zur Abhaltung der atmosphärischen Luft eine fein

*) Compt. rend. XXXVII, 134.

**) Ann. chim. phys. [3] XLII, 186.

ausgezogene Glasröhre aufgesetzt ist, etwa eine Viertelstunde lang auf 100°, so ist das Nitronaphtalin unter gleichzeitiger Bildung von Eisenoxyd in *Naphtalidam* verwandelt.

$$C_{20}H_7NO_4 + 12\ FeO + 2\ HO = 6\ Fe_2O_3 + C_{20}H_9N.$$

Man füllt dann den Kolben mit siedendem Wasser, läfst den Niederschlag sich absetzen, wiederholt diefs, zieht dann den auf einem Filter gesammelten Niederschlag mit siedendem 86procentigem Weingeist aus, destillirt aus dem Auszug den Weingeist möglichst rasch ab und behandelt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure, wo bei hinlänglicher Concentration sich eine krystallinische Masse von schwefelsaurem Naphtalidam bildet, welches Salz durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist oder besser (nach dem Waschen mit etwas kaltem Weingeist) aus siedendem Wasser gereinigt wird.

Man kann auch in folgender Art verfahren. 1 Theil Nitronaphtalin, 1,5 Theile Eisenfeile und eine dieses Gemenge bedeckende Menge käuflicher Essigsäure werden in einer geräumigen Retorte erwärmt, gleich nach Beginn der Einwirkung (welche statt hat, sowie das Nitronaphtalin schmilzt) das Feuer entfernt, nach Beendigung der Einwirkung die Retorte in ein Sandbad bis zum Hals eingelegt und erhitzt, wo zuerst die Essigsäure und später, gegen 300°, das Naphtalidam übergeht.

Die Einwirkung des essigsauren Eisenoxyduls auf Nitrobenzol ist eine ganz entsprechende; Eisenoxyd und *Anilin* bilden sich.

$$C_{12}H_5NO_4 + 12\ FeO + 2\ HO = 6\ Fe_2O_3 + C_{12}H_7N.$$

Man bringt das Nitrobenzol und die Lösung von essigsaurem Eisenoxydul (welche passend 3 Theile Eisen auf je 1 Theil Nitrobenzol enthält) in einen Kolben, auf welchen man eine Destillationsröhre aufsetzt, um etwas übergehendes essigsaures Anilin aufzusammeln. Beim Erhitzen im Wasser-

bad bildet sich essigsaures Anilin. Das Product wird, wenn es allzu consistent ist, mit Wasser angerührt und filtrirt, der Rückstand mit heifsem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat sammt dem Waschwasser der Destillation unterworfen; Essigsäure und essigsaures Anilin destilliren mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat wird mit concentrirter Schwefelsäure (4 Theilen auf je 10 Theile angewendetes Nitrobenzol) wiederum bis zum Austreiben der Essigsäure destillirt, der krystallinisch erstarrende Rückstand von schwefelsaurem Anilin durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, oder das Anilin aus ihm sogleich durch Destillation mit Kali abgeschieden.

Zur Darstellung von Anilin kann man auch 1 Theil Nitrobenzol, 1,2 Theile reine Eisenfeile und 1 Theil käufliche concentrirte Essigsäure in eine Retorte geben, wo die Einwirkung, schon ohne dafs man erwärmt, eintritt; in der gut abzukühlenden Vorlage sammeln sich Anilin, essigsaures Anilin und etwas unzersetztes Nitrobenzol. Nach dem Erkalten der Retorte giefst man den Inhalt der Vorlage in die erstere und destillirt zur Trockne; aus dem Uebergegangenen scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Kalilauge das Anilin ab. — Die Bildung des Anilins geht hier vor sich gemäfs der Gleichung

$$C_{12}H_5NO_4 + 4\,Fe + 2\,HO = 2\,Fe_2O_3 + C_{12}H_7N.$$

Ueber die copulirten Harnstoffe.

Zinin*) hat mehrere, als copulirte Harnstoffe bezeichnete Verbindungen untersucht, welche als Harnstoff zu be-

*) Petersb. Acad. Bull. XII, 281.

trachten sind, in dem 1 Aeq. Wasserstoff durch ein sauerstoffhaltiges Radical ersetzt ist.

Benzureïd. — 2 Aeq. zerriebener getrockneter Harnstoff werden mit 1 Aeq. Chlorbenzoyl*) übergossen und in einem Oelbad auf 150 bis 155° erhitzt, wobei der Harnstoff unter dem Chlorbenzoyl schmilzt. Ist aller Harnstoff geschmolzen, so nimmt man das Gefäfs aus dem Bade und rührt tüchtig um; die Mischung wird dann unter Temperaturerhöhung zu einem Teige. Steigerung der Temperatur über 160°, und defshalb Arbeiten mit allzu grofsen Mengen, ist zu vermeiden. Nach beendigter Reaction ist der Geruch des Chlorbenzoyls verschwunden und die Masse läfst sich zu Klümpchen zerreiben; bei dem Abkühlen wird sie ziemlich hart. An kochenden Aether giebt dieselbe fast Nichts ab. Bei dem Waschen derselben mit kaltem Alkohol bleibt das Benzureïd als ein krystallinisches Pulver zurück, welches bei dem Abkühlen der Lösung in siedendem Alkohol sich in langen dünnen vierseitigen Blättern absetzt, die oft zu breiten Gruppen zusammengewachsen sind. Es löst sich in der 24fachen Menge siedenden, in der 100fachen Menge kalten Weingeists; in Wasser und in Aether ist es noch weniger löslich. Seine Zusammensetzung ist $C_2 \overset{H_3}{C_{14}H_5O_2} N_2O_2 = C_{16}H_8N_2O_4$:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	58,68	C_{16}	58,53
Wasserstoff	4,97	H_8	4,87
Stickstoff	16,38	N_2	17,07
Sauerstoff	19,97	O_4	19,53
	100,00.		100,00.

Das Benzureïd krystallisirt aus der Auflösung in heifser ziemlich concentrirter Salzsäure, welche es reichlicher löst

*) Bei der Anwendung gleicher Aequivalente Harnstoff und Chlorbenzoyl wurde keine gröfsere Ausbeute an der neuen Verbindung erhalten und ging viel Chlorbenzoyl nutzlos verloren.

als Wasser, unverändert. Bei dem Erhitzen mit Salpetersäure wird es zersetzt, und aus der Auflösung scheiden sich Krystalle von Benzoësäure aus. Von Ammoniak wird es nicht angegriffen. Kalte Aetzkalilauge löst es leicht, und auch aus der gelinde erwärmten Lösung wird es durch Säuren unverändert niedergeschlagen; bei dem Kochen einer solchen Lösung aber entwickelt sich Ammoniak und es bleibt ein Gemisch von kohlensaurem und benzoësaurem Kali zurück ($C_{16}H_8N_2O_4 + 3\ (KO,HO) = 2\ (KO,\ CO_2) + KO,\ C_{14}H_5O_3 + 2\ NH_3$). Auf Platinblech erhitzt schmilzt es, und entwickelt es zuerst den Geruch von Benzonitryl und, unter vollständiger Verflüchtigung, zuletzt den der Cyansäure. In einer Röhre bis gegen 200° erhitzt schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt; die erstarrte Masse löst sich aber leichter als Benzureïd auf und krystallisirt anders. Wird das Benzureïd einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so beginnt die Flüssigkeit zu schäumen und erfüllt sich plötzlich mit langen weifsen Nadeln; bei dem Behandeln des abgekühlten Gemisches mit kaltem Alkohol zieht dieser Benzamid aus und die nadelförmigen Krystalle, welche reine Cyanursäure sind, bleiben ungelöst ($3\ C_{16}H_8N_2O_4 = C_6N_3H_3O_6 + 3\ C_{14}H_7NO_2$).

Acetureïd. — Chloracetyl wirkt auf getrockneten Harnstoff sogleich, auch ohne äufsere Erwärmung, ein; das Gemisch erhitzt sich, wird flüssig, das überschüssig zugesetzte Chloracetyl verflüchtigt sich, und die Flüssigkeit wird, bei beständigem Umrühren, zu einer weifsen zähen Masse. Einige Minuten auf 120° erhitzt riecht diese nicht mehr nach Chloracetyl und bleibt dabei weich. An Aether giebt dieselbe fast gar Nichts ab. Aus der Lösung der rückständigen Masse in heifsem Alkohol scheidet sich beim Abkühlen das Acetureïd in seideglänzenden, weifsen langen vierseitigen Nadeln ab. Es löst sich in 10 Theilen kochendem, in ungefähr 100 Thei-

len kaltem Alkohol; in heifsem Wasser löst es sich leichter als in Alkohol, aber beim Abkühlen scheidet sich fast Alles aufgelöst gewesene in feder- und sternförmig gruppirten Prismen mit rhombischer Basis wieder ab. Die vortheilhaftesten Verhältnisse zur Darstellung dieser Verbindung sind auch wieder 2 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. Chloracetyl. Die Zusammensetzung des Acetureïds ist $C_2 \overset{H_3}{C_4 H_3 O_2} N_2 O_2 = C_6 H_6 N_2 O_4$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	35,56	C_6	35,29
Wasserstoff	5,92	H_6	5,88
Stickstoff	27,05	N_2	27,45
Sauerstoff	31,47	O_4	31,38
	100,00.		100,00.

Bei dem Erhitzen des Acetureïds auf Platinblech entwickelt sich ein weifser Dampf und die Krystalle bedecken sich mit einem wolligen Anflug; bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich ohne Rückstand. Bei dem Erhitzen desselben in einer Röhre zeigt sich der wollige Anflug schon bei 160°, doch selbst bis 200° nur in geringer Menge, bei welcher letztern Temperatur das Acetureïd zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt; letztere erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche sich in Alkohol und in Wasser auflöst und aus der alkoholischen Lösung in ziemlich dicken rhombischen zugespitzten Prismen krystallisirt. Bei weiterer, nicht zu starker aber anhaltender Erwärmung tritt eine entsprechende Zersetzung, wie bei dem Benzureïd beschrieben wurde, zu Cyanursäure und Acetamid ein. Auch die Einwirkung von Aetzkalilauge ist der auf Benzureïd stattfindenden ganz entsprechend.

Butyrureïd und *Valerureïd* wurden als sich ähnlich verhaltende Verbindungen erkannt. Die Einwirkung des Chlorbutyryls auf Harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur ist we-

niger energisch als die des Chloracetyls; die des Chlorvaleryls findet bei dieser Temperatur kaum noch statt, und in beiden Fällen ist Erwärmen nöthig. Die genannten Verbindungen sind dem Acetureïd ähnlich, aber schwerer löslich; beim Erhitzen verhalten sie sich ganz entsprechend wie dieses.

Ueber einige von dem Kreatin sich ableitende Verbindungen

hat Dessaignes*) Untersuchungen angestellt.

Quecksilberoxyd wirkt bei dem Erhitzen mit der wässerigen Lösung von Kreatin oder Kreatinin auf diese Substanzen ein; die Flüssigkeit entwickelt einen ähnlichen Geruch, wie der bei der trockenen Destillation des Kreatins auftretende ist, es entwickelt sich Kohlensäure, aber keine Spur Ammoniak, und das Quecksilberoxyd wird theilweise reducirt. Das Hauptproduct der Einwirkung ist eine krystallinische Substanz, von welcher Dessaignes früher**) glaubte, sie sey eine neue Base. Genauere Untersuchung, Anwendung von Weingeist und öfteres Umkrystallisiren lehrten ihn, dafs die mit Kreatinin erhaltene krystallinische Substanz ein Gemenge von Kreatin und einem zweiten, in aneinander gefügten abgeplatteten Prismen krystallisirenden Körper ist. Kreatin, mit einem hinreichenden Ueberschufs von Quecksilberoxyd behandelt, lieferte nur diesen zweiten Körper. Letzterer ist leichtlöslich in Wasser, schmeckt unangenehm, wird bei 100° unter Wasserverlust undurchsichtig. Auf Platinblech erhitzt stöfst er denselben Geruch wie Kreatin aus; er bläut geröthetes Lackmuspapier schwach. Dessaignes erkannte ihn

*) Compt. rend. XXXVIII, 839.

**) Diese Annalen LXXXII, 236.

als das oxalsaure Salz einer starken Base, welche er durch Behandlung mit schwach überschüssiger Kalkmilch, Filtriren und Verdunsten des Filtrats im leeren Raume isolirte.

Er erhielt auf diese Art einen farblosen zerfliefslichen Rückstand mit krystallinischer Oberfläche (letzteres beruhte vielleicht auf dem Anziehen von Kohlensäure), von ätzendem und zugleich ammoniakalischem Geschmack. Die Base verflüchtigt sich bei dem Erhitzen auf Platinblech fast vollständig, unter Ausstofsung eines starken Geruchs nach verbranntem Kreatin; sie treibt schon in der Kälte das Ammoniak aus seinen Salzen aus; sie giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium Niederschläge, die in vielem Wasser und ohne Aufbrausen in schwacher Essigsäure löslich sind; sie giebt mit schwefelsaurer Thonerde und Eisenchlorid Niederschläge, welche in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder löslich sind; sie fällt das salpetersaure Silberoxyd gelblich weifs; sie löst Silberoxyd und Chlorsilber. Sie fällt auch die Quecksilber-, Blei- und Kupfersalze.

Durch Zersetzung des oxalsauren Salzes dieser Base mittelst Chlorcalcium, salpetersaurem und schwefelsaurem Kalk wurden die entsprechenden Salze der neuen Base dargestellt; sie sind krystallisirbar und reagiren schwach alkalisch. Concentrirte Lösungen des salzsauren Salzes und von Platinchlorid geben nach einiger Zeit schöne orangefarbene Rhomboëder eines Doppelsalzes, welches nach dem Umkrystallisiren oft abgeplattete und parallel an einander gefügte Prismen bildet; es scheidet sich in erheblicher Menge nach Zusatz von Platinchlorid zu der mittelst Chlorcalcium von Oxalsäure befreiten Mutterlauge aus, aus welcher sich das oxalsaure Salz abschied.

Die Zusammensetzung des krystallisirten oxalsauren Salzes ergab sich $= C_4H_7N_3$, HO, $C_2O_3 + 2$ HO (es wurden darin gefunden 13,25 und 13,34 pC. bei 100° entweichendes Was-

ser und 38,41 Oxalsäure HO, C_2O_3; es berechnen sich 13,23 und 38,14). Das Platindoppelsalz ist $C_4H_7N_3$, HCl + $PtCl_2$.

Oxals. Salz, bei 100° getr.

	berechnet	gefunden 1*)	gefunden 2)
C	30,50	30,90	30,98
H	6,77	6,93	7,27
N	35,59	35,05	35,43

*) Das Salz 1) war aus Kreatin, das Salz 2) aus Kreatinin dargestellt.

Platindoppelsalz

	berechnet	gefunden
C	8,60	8,77
H	2,87	3,03
N	15,05	14,85
Cl	38,18	38,71
Pt	35,30	35,19

Dessaignes ist der Ansicht, ebenso wie sich das Kreatin als eine unter Ausscheidung von Wasser gepaarte Verbindung von Harnstoff und Sarkosin betrachten lasse, könne man die neue Base als eine unter Wasserausscheidung gepaarte Verbindung von Harnstoff und Methylamin betrachten:

$$C_4H_7N_3 + 2\,HO = C_2H_4N_2O_2 + C_2H_5N,$$

und sie demgemäfs *Methyluramin* nennen.

Diese Base zersetzt sich beim Erhitzen mit Barytlösung, unter Entwicklung von Ammoniak und gleichzeitig des Geruchs nach Seefischen.

Bei dem Durchleiten eines raschen Stroms von salpetrigsaurem Gas durch Wasser, welches überschüssiges Kreatin suspendirt enthält, löst sich dieses ziemlich rasch auf, und dann bildet sich eine reichliche Menge kleiner glänzender Krystalle, welche bei dem Abkühlen ihrer Lösung in lauem Wasser dicke kurze Prismen geben. Diese sind *salpetersaures Kreatin*. Ihre Lösung, welche sehr sauer schmeckt, wird durch Ammoniak gefällt, und dieser Niederschlag wurde als Kreatin nachgewiesen. In der salpetersauren Verbindung fand Dessaignes 32,36 pC. Salpetersäure HO, NO_5; der Formel $C_8H_9N_3O_4$, HO, NO_5 entsprechen 32,47 pC. Dessaignes erhielt dieselbe Verbindung durch Auflösen von 1,057 Grm. krystallisirtem Kreatin in Salpetersäure, welche 0,447 Grm. HO, NO_5 enthielt, und Verdunstenlassen der Lösung bei 30°;

er erhielt 1,373 Grm. Krystalle, während der Rechnung nach 1,376 Grm. zu erwarten waren.

Auch *schwefelsaures Kreatin* $C_8H_9N_3O_4$, HO, SO_3 und *salzsaures Kreatin* $C_8H_9N_3O_4$, HCl stellte er dar; beide Verbindungen bilden schöne Prismen, sind leichter löslich als die salpetersaure Verbindung und, wie diese, nicht zerfliefslich; er erhielt sie durch directe Verbindung des Kreatins mit der nöthigen Menge Säure, und Verdunsten der Lösung bei 30° oder im leeren Raum.

Läfst man einen Strom salpetriger Dämpfe durch die Lösung des salpetersauren Kreatins streichen, so entwickelt sich viel Gas, aber bei noch so lange fortgesetzter Einwirkung erhält man keine stickstofffreie Säure. Durch Neutralisiren des Products mit Kali, Auskrystallisirenlassen des gröfseren Theils des entstandenen salpetersauren Kalis und Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd erhielt er Krystalle, die in heifsem Wasser löslich waren und nach wiederholtem Umkrystallisiren lange weifse, am Licht sich etwas gelblich färbende Nadeln bildeten. Diese sind eine Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer neuen Base; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_4N + AgO, NO_5$ (gefunden 16,29 pC. Kohlenstoff, 2,37 pC. Wasserstoff, 47,97 pC. Silber). Bei dem Zersetzen dieses Salzes durch, nicht überschüssige, Salzsäure erhielt Dessaignes das salpetersaure Salz der in dieser Verbindung enthaltenen Base; es krystallisirt faserig oder in kleinen Prismen und schmeckt sehr sauer; mit Quecksilberchlorid giebt es ein in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

c. Analytische Beiträge.

Ueber eine allgemein anwendbare mafsanalytische Bestimmungsmethode.

A. Streng*) hat eine solche angegeben, beruhend auf der kräftig reducirenden Wirkung des Zinnchlorürs und der Leichtigkeit, womit der Gehalt an Zinnchlorür in einer Flüssigkeit mittelst sauren chromsauren Kalis gefunden werden kann, wenn man als Kriterium den Umstand benutzt, dafs das saure chromsaure Kali aus Jodwasserstoffsäure Jod ausscheidet, welches zugesetzten Stärkekleister blau färbt.

Zum Arbeiten nach dieser Methode sind 4 Flüssigkeiten nöthig:

1) Eine Lösung von 10 Grm. durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtem, geschmolzenem und über Chlorcalcium erkaltetem saurem chromsaurem Kali in ½ oder 1 Liter Wasser, so dafs 1 CC. der Lösung 0,02 oder 0,01 festes Salz enthält. 2) Eine Lösung von Zinnchlorür, dargestellt durch Auflösen von gutem käuflichem Stanniol in concentrirter Salzsäure und Verdünnen der Lösung mit der 2- bis 3fachen Menge Wasser; der Gehalt der Flüssigkeit an Zinnchlorür wird vor jedem Versuche ermittelt. 3) Eine Lösung von Jodkalium von beliebigem Gehalt. 4) Klare Stärkelösung.

Bestimmung des Zinns. — Eine abgewogene Menge von der auf metallisches Zinn oder auf Zinnchlorür zu untersuchenden Substanz wird in Salzsäure unter stetem Kochen aufgelöst**), die Lösung in einem Becherglas mit einigen

*) Pogg. Ann. XCII, 57.

**) Die Lösung des Zinns in Salzsäure wird befördert durch Zusatz Eines Tropfens ganz verdünnter Platinchlorid-Lösung, wo sich eine Spur Platin auf dem Zinn abscheidet.

Tropfen der Jodkaliumlösung und der Stärkelösung versetzt, und die Chromsalz-Lösung aus einer damit gefüllten Burette unter stetem Umrühren tropfenweise zugesetzt, bis die Farbe der Flüssigkeit aus Grün (durch entstandenes Chromchlorid) plötzlich in blau übergeht, was sich in dem auf weifses Papier gestellten Becherglas sehr sicher erkennen läfst. Die Reaction geht vor sich nach der Formel

$$3\ SnO + Cr_2O_6 = 3\ SnO_2 + Cr_2O_3.$$

Bedeutet C die Anzahl verbrauchter CC. der Chromsalz-Lösung, c den Gehalt an festem Chromsalz in 1 CC. der Lösung, A die angewendete Menge der zinnhaltigen Substanz und x die gesuchte Menge Zinn oder Zinnchlorür in Procenten, so ist

$$x = \frac{3\,Sn\,.\,100\,.\,c\,.\,C}{(KO,\,2\,CrO_3)\,.\,A} \text{ oder } x = \frac{3\,Sn\,Cl\,.\,100\,.\,c\,.\,C}{(KO,\,2\,CrO_3)\,.\,A}.$$

Wie Penny, welcher schon früher*) das Zinnchlorür mittelst sauren chromsauren Kalis quantitativ zu bestimmen versucht hatte, fand auch Streng durch directe Versuche, dafs 100 Theilen Zinn 83,2 Theile saures chromsaures Kali entsprechen. Die erstere der obigen Formeln wird nach dieser Bestimmung zu

$$x = \frac{100\,.\,100\,.\,c\,.\,C}{83{,}2\,.\,A}.$$

Bestimmung der Chromsäure. — Einer abgewogenen Quantität (A) des chromsauren Salzes wird in einem Kolben ein Ueberschufs von Zinnchlorür-Lösung (G CC.) aus einer Burette zugesetzt; nach Zusatz von Salzsäure wird einige Zeit erhitzt, wo die Chromsäure zu Oxyd reducirt und ein Theil des Zinnchlorürs zu Zinnchlorid wird. Wie vorher wird nun zu der in ein Becherglas gegossenen und mit Jodkalium-Lösung und Stärke-Lösung versetzten Flüssigkeit Chromsalz-

*) Diese Annalen LXXX, 361.

Lösung (K CC.) bis zum Auftreten der blauen Färbung zugesetzt. Alsdann wird ebenso bestimmt, wieviel CC. (C) Chromsalz-Lösung einer bestimmten, 10 bis 20 CC. betragenden Menge (g) der Zinnchlorür-Lösung entsprechen. c bedeute wieder den Gehalt an festem Chromsalz in 1 CC. der Lösung. Dann ist der Procentgehalt x an Chromsäure:

$$x = \frac{2\ CrO_3\ .\ 100\ .\ 100\ .\ c}{3\ Sn\ .\ 83{,}2\ .\ A}\left(\frac{G\ .\ C}{g} - K\right).$$

Bestimmung des Kupfers. — Die kupferhaltige Substanz wird in Wasser oder in einer Säure (Salpetersäure ist nachher möglichst durch Eindampfen mit Salzsäure zu zerstören) gelöst, dann kohlensaures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction, dann Milch- oder Traubenzucker zugesetzt und gelinde erwärmt, endlich überschüssiges Kali zugefügt und so lange in mäfsiger Wärme digerirt, bis alles Kupfer als Oxydul gefällt, der Niederschlag röthlich-braun und die überstehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann wird überschüssige Salzsäure zugesetzt, und der etwas erkalteten, mit Jodkalium- und Stärkelösung versetzten Flüssigkeit in einem Becherglas Chromsalz-Lösung bis zum Eintreten der Bläuung zugefügt. Der Procentgehalt x an Kupfer ergiebt sich

$$x = \frac{100\ .\ c\ .\ C\ .\ 6\ Cu}{(KO,\ 2\ CrO_3)\ .\ A},$$

wo c, C und A die bei der Zinnbestimmung angegebene Bedeutung haben. — Die Reaction geht vor sich entsprechend der Gleichung: $3\ Cu_2O + Cr_2O_6 = 6\ CuO + Cr_2O_3$. Der zugesetzte Zucker übt, wie directe Versuche ergaben, keine nachtheilige Einwirkung aus.

Bestimmung des Bleis. — Die bleihaltige Substanz wird in Wasser oder Säure gelöst, oder als schwefelsaures Bleioxyd möglichst fein zerrieben, und mit überschüssigem Kali versetzt, dann ein Ueberschufs einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk zugefügt und längere Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, wo alles Blei zu braunem Hyperoxyd wird. Dieses wird abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, mit über-

schüssiger Zinnchlorürlösung behandelt und so verfahren, wie es bei der Bestimmung der Chromsäure angegeben wurde; bei gleicher Bedeutung der Buchstaben, wie dort, ist die Formel zur Berechnung der Analyse

$$x = \frac{Pb \cdot 100 \cdot 100 \cdot c}{83{,}2 \cdot Sn \cdot A}\left(\frac{C \cdot G}{g} - K\right).$$

Die *Bestimmung des Kobalts, des Nickels und des Mangans* schliefst sich ganz an die des Bleis an. Auch die *Bestimmung des Manganhyperoxyds im Braunstein* wird in derselben Weise, durch Zusatz von überschüssigem Zinnchlorür zu dem gepulverten Braunstein u. s. w., ausgeführt; sie wird berechnet nach der Formel

$$x = \frac{MnO_2 \cdot 100 \cdot 100 \cdot c}{83{,}2 \cdot Sn \cdot A}\left(\frac{C \cdot G}{g} - K\right).$$

Bestimmung des Quecksilbers. — Die quecksilberhaltige Substanz (gleichgültig, ob oxydul- oder oxydhaltig) wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Zinnchlorür-Lösung unter Erwärmen bis zur vollständigen Reduction versetzt und in der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit (sammt dem Waschwasser) das überschüssig zugesetzte Zinnchlorür mittelst Chromsalz-Lösung wie oben angegeben bestimmt. Man rechnet I) für Oxyd, II) für Oxydul:

$$\text{I)}\ x = \frac{Hg \cdot 100 \cdot 100 \cdot c}{83{,}2 \cdot Sn \cdot A}\left(\frac{C \cdot G}{g} - K\right).$$

$$\text{II)}\ x = \frac{2\,Hg \cdot 100 \cdot 100 \cdot c}{83{,}2 \cdot Sn \cdot A}\left(\frac{C \cdot G}{g} - K\right).$$

Bestimmung des Chlors und seiner Sauerstoffsäuren. — Die zu untersuchende Substanz wird abgewogen, in Wasser gelöst, mit einer bekannten Menge Zinnchlorür-Lösung und dann mit Salzsäure versetzt und erwärmt, und schliefslich die Menge des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs ermittelt. Die Formel zur Berechnung I) des Chlors, II) des unterchlorigsauren Kalkes ist:

$$\text{I)}\ x = \frac{Cl \cdot 100 \cdot 100 \cdot c}{83{,}2 \cdot Sn \cdot A}\left(\frac{C \cdot G}{g} - K\right)$$

$$\text{II)}\ x = \frac{(CaO, ClO) \cdot 100 \cdot 100 \cdot c}{83{,}2 \cdot 2\,Sn \cdot A}\left(\frac{C \cdot G}{g} - K\right)$$

Bestimmung des Jods. — Auch hier wird mittelst des freien Jods eine bekannte Menge Zinnchlorür höher oxydirt, und der Ueberschufs des letzteren wie oben bestimmt.

$$x = \frac{J \cdot 100 \cdot 100 \cdot c}{83{,}2 \cdot Sn \cdot A}\left(\frac{C \cdot G}{g} - K\right).$$

Auch kann man zu der Jodlösung Stärkekleister setzen und so lange vorsichtig von der Zinnchlorürlösung zufügen, bis der letzte Tropfen die blaue Färbung verschwinden macht. Man rechnet dann nach der Formel:

$$x = \frac{J \cdot 100 \cdot 100 \cdot c \cdot C \cdot G}{83{,}2 \cdot Sn \cdot g}.$$

Bestimmung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs. — Eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz wird mit Salzsäure, Stärke und Jodkalium-Lösung versetzt, und Chromsalz-Lösung bis zur Bläuung zugefügt.

$$x = \frac{3\,SO_3 \cdot c \cdot C \cdot 100}{(KO, 2\,CrO_3) \cdot A}.$$

Ueber die Reduction des Wismuths, des Bleis und des Zinns aus den Verbindungen dieser Metalle durch Cyankalium

hat H. Rose*) Versuche angestellt.

Wismuthverbindungen. — Wismuthoxyd wird durch Schmelzen mit Cyankalium so vollständig zu Metall reducirt, dafs man sich dieses Verfahrens bei quantitativen Untersuchungen wird bedienen können. Auch aus dem Schwefelwismuth kann durch Schmelzen mit Cyankalium, unter Bildung von Schwefelcyankalium, das Wismuth vollständig abgeschieden werden.

Bleiverbindungen. — Bleioxyd wird beim Schmelzen mit Cyankalium vollständig reducirt. Auch zur Bestimmung des

*) Pogg. Ann. XCI, 104.

Bleis aus schwefelsaurem Bleioxyd kann man sich des Schmelzens mit Cyankalium bedienen. Bei der Behandlung des Schwefelbleis mit Cyankalium wird zwar der gröfste Theil des Metalls als geschmolzene Bleikugeln abgeschieden, aber ein kleiner Theil des Schwefelmetalls widersteht der Einwirkung des Cyankaliums und scheidet sich beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser ab.

Zinnverbindungen. — Zinnoxyd verwandelt sich beim Schmelzen mit Cyankalium in metallisches Zinn, das sich in kleinen Körnern abscheidet; nach Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser löst die Flüssigkeit, wenn sie längere Zeit mit dem Zinn in Berührung bleibt, beträchtliche Mengen desselben auf; am vollständigsten läfst sich das Zinn durch Behandeln der geschmolzenen Masse mit verdünntem Weingeist und möglichst schnelles Trennen der Flüssigkeit abscheiden. Wasserfreies Zinnoxydul wird beim Schmelzen mit Cyankalium von diesem nicht benetzt, was die Reduction sehr erschwert; beim Umrühren kommt das Oxydul zum Theil an die Oberfläche und wird da gröfstentheils zu Zinnoxyd. Entwässertes Zinnchlorür wird beim Schmelzen mit Cyankalium vollständig reducirt, aber bei Gehalt an Zinnoxydul ist dem metallischen Zinn ein braunes Pulver von Oxydul beigemengt. Schwarzes Schwefelzinn wird beim Schmelzen mit Cyankalium unter Abscheidung von metallischem Zinn zu gelbem Schwefelzinn, das sich mit gebildetem Schwefelkalium zu einem in Wasser löslichen Schwefelsalze verbindet und der Einwirkung des Cyankaliums widersteht, während zugleich etwas Zinnsulphuret sich mit Schwefelkalium zu einer in heifsem Wasser löslichen Verbindung vereinigt. Gelbes Zinnsulphid, auf trockenem Wege dargestellt (Musivgold), bildet beim Schmelzen mit Cyankalium, ohne dafs sich Zinn metallisch ausscheidet, ein Schwefelsalz, das vom Cyankalium nicht zersetzt wird.

Register

über

Band LXXXIX, XC, XCI und XCII
(der neuen Reihe Band XIII, XIV, XV und XVI)

oder

Jahrgang 1854 der Annalen.

Sachregister.

A.

Acetureïd, untersucht von Zinin XCII, 405.

Acetylammoniumoxyd, untersucht von Natanson XCII, 48.

Aconitsäure, über das Vorkommen derselben in Delphinium consolida (Rittersporn), von Wicke XC, 98.

Aesculetin, untersucht von Zwenger XC, 68.

Aesculin, Untersuchungen darüber von Zwenger XC, 63.

Aether, Bildung durch Jodquecksilber nach Reynoso XCII, 350, aus Bromäthyl, Kali und Alkohol nach Berthelot XCII, 351; über die Constitution vgl. Chemie, theoretische.

Aethylamin, über eine neue Bildungsweise desselben, von Göfsmann XCI, 122.

Aethylamylcitronensäure, untersucht von Breunlin XCI, 322.

Aethylchinin, untersucht von Strecker XCI, 168.

Aethylconiin, untersucht von Planta und Kekulé LXXXIX, 181.

Aethylkakodyl, vergl. Arsenbiäthyl.

Aethylmethylconiin, untersucht von Planta u. Kekulé LXXXIX, 135.

Aethylstrychnin, untersucht von How XCII, 338.

Ajuga reptans, Asche der Pflanze von verschiedenem Boden analysirt von Röthe XC, 255.

Albuminöse Substanzen, über ein eigenthümliches Verhalten derselben bei Zusatz von Salzen, von Virchow XCI, 334.

Aldehyd-Ammoniak, Einwirkung von Jodmethyl untersucht v. Saenz Diez XC, 301; Einwirkung von Blausäure untersucht von Strecker XCI, 349.

Alkohol, über die Constitution vgl. Chemie, theoretische.

Aluminium, Darstellung des metal-

lischen nach Bunsen XCII, 253, nach Sainte-Claire Deville XCII, 255.
Amide, Untersuchungen über dieselben von Gerhardt und Chiozza XC, 103.
Ammoniak, über die Oxydation desselben im menschlichen Körper, von Bence Jones XCII, 90; über die Substituirung der Aldehydradicale darin, von Natanson XCII, 48.
Ammoniake, zusammengesetzte, über die Einwirkung von Chlorcyan auf dieselben, von Cahours und Closs XC, 91.
Ammonium, über die Superjodide der zusammengesetzten Ammoniummoleküle, von Weltzien XCI, 33.
Amyläpfelsäure, untersucht von Breunlin XCI, 323.
Amyläthersäuren mehrbasischer organischer Säuren, untersucht von Breunlin XCI, 314.
Amylcitronensäure, untersucht von Breunlin XCI, 318.
Amylstrychnin, untersucht von How XCII, 343.
Amylweinsäure, untersucht von Breunlin XCI, 314.
Analyse: über eine allgemein anwendbare maßanalytische Bestimmungsmethode, von Streng XCII, 411.
Anilidverbindungen der Brenzweinsäure untersucht von Arppe XC, 138.
Anilin, Darstellung nach Béchamp XCII, 402.
Anisaminsäure, untersucht von Zinin XCII, 327.
Apatit, über künstliche Bildung von krystallisirtem, von Forchhammer XC, 77 u. 322.
Arachinsäure, untersucht von Göfsmann LXXXIX, 1.
Arsenäthyle, Untersuchungen darüber von Landolt LXXXIX, 301; XCII, 365.
Arsenäthylium, untersucht von Landolt LXXXIX, 331; XCII, 371.
Arsenbiäthyl, untersucht von Landolt LXXXIX, 319; XCII, 365.
Arsenbiäthylsäure, untersucht von Landolt XCII, 365.
Arsenige Säure, über Verbindungen derselben mit Jodkalium, von Harms XCI, 371.
Arsenmethyläthylium, untersucht von Cahours und Riche XCII, 363.
Arsenmethylamylium, untersucht von Cahours und Riche XCII, 365.
Arsenmethylium, untersucht von Cahours und Riche XCII, 361.
Arsennatrium, über die Darstellung und die Einwirkung von Jodäthyl, von Landolt LXXXIX, 301.
Arsentriäthyl, untersucht von Landolt LXXXIX, 323; XCII, 370.
Aspirator von Baumhauer XC, 19.
Augit, analysirt von Tobler XCI, 230.

B.

Basalt, über sein Verhalten bei Einwirkung von Wasser und Luft, von Bensch XCI, 234.
Basen, organische: Beiträge zur Kenntniss einiger flüchtigen, von Planta und Kekulé LXXXIX, 129; Untersuchung über einige methylirte, von Stahlschmidt XC, 218; über die Einwirkung von Jodäthyl und Chloramyl auf Pflanzenbasen, von How XCII, 336; vergl. Ammoniake, zusammengesetzte.
Benzaminsäure, Untersuchungen darüber von Gerland XCI, 185.
Benzochlorhydrin, untersucht von Berthelot XCII, 303.
Benzoëmilchsäure, untersucht von Strecker XCI, 359.
Benzoëoxyd, Untersuchungen über das s. g., von List u. Limpricht XC, 190.
Benzoësäure, Untersuchung der aus Bittermandelöl ausgeschiedenen von Stenhouse LXXXIX, 254.
Benzoësäure-Alkohol, untersucht von Cannizzaro XC, 252; XCII, 113.
Benzoës. Aethylsalicyl, untersucht von Gerhardt LXXXIX, 362.
Benzoës. Methylsalicyl, untersucht von Gerhardt LXXXIX, 362.

Benzoës. Phenyloxyd, untersucht von List u. Limpricht XC, 190.
Benzoglycolsäure, über die Darstellung derselben, von Göfsmann XC, 181.
Benzoyl-Myristat, untersucht von Malerba XCI, 104.
Benzoyl-Oenanthylat, untersucht von Malerba XCI, 102.
Benzoyl-Stearat, untersucht von Malerba XCI, 104.
Benzureïd, untersucht von Zinin XCII, 404.
Bernsteins. Aethylsalicyl, untersucht von Drion XCII, 313.
Bernsteins. Methylsalicyl, untersucht von Gerhardt LXXXIX, 362.
Beryllerde, Untersuchungen darüber von Weeren XCII, 262.
Beryllium, reducirt von Debray XCII, 261.
Bisäthyl, untersucht von Dünhaupt XCII, 376.
Bistannamyl und Verbind. desselben, untersucht v. Grimm XCII, 391.
Bittermandelöl, Untersuchung der krystallinischen Ausscheidung aus demselben, von Stenhouse LXXXIX, 253.
Blei, über die Reduction desselben durch Cyankalium, von H. Rose XCII, 415; Bestimmung desselben nach Streng XCII, 413.
Bleiglanz, Untersuchung eines manganhaltigen von Sandmann LXXXIX, 371.
Bleisalze, über die Anwendung von Ammoniaksalzen als Lösungsmittel für schwerlösliche, von Bolley XCI, 115.
Bleisesquioxyd, Untersuchungen darüber von Hausmann XCI, 235.
Bleisuperoxyd, Darstellung nach Wöhler XC, 388.
Bohnerz, Mittheilung über das von Kandern, von Weltzien XC, 128.
Boletsäure, Untersuchungen darüber v. Dessaignes LXXXIX, 120.
Borsäure, Verhalten zu Thonerde untersucht v. Rose XCII, 234.
Braunkohlen; Untersuchung der des Westerwaldes von Casselmann LXXXIX, 41 u. 181; der bei Regensburg vorkommenden von Casselmann LXXXIX, 372.
Braunstein, über die Wirkung desselben als Entfärbungsmittels des Glases, von Liebig XC, 112; Prüfung desselben nach Streng XCII, 414.
Brenzcatechin, untersucht von Eifsfeldt XCII, 105.
Brenztraubensäure, untersucht von Völckel LXXXIX, 65.
Brenzweinsäure, über die Anilidverbindungen derselben, von Arppe XC, 138; über die Amid- und Anilidverbindungen derselben, von Biffi XCI, 105.
Brevicit, analysirt v. Tobler XCI, 229.
Brod, über ein Mittel zur Verbesserung und Entsäuerung des Roggenbrodes, von Liebig XCI, 246.
Bromäthyl, Zersetzung durch Kali und Alkohol nach Berthelot XCII, 351.
Bromanil, untersucht von Stenhouse XCI, 309.
Bromanilamid, untersucht von Stenhouse XCI, 312.
Bromanilamsäure untersucht von Stenhouse XCI, 313.
Bromanilsäure, untersucht von Stenhouse XCI, 311.
Bromhydranil, untersucht von Stenhouse XCI, 310.
Bromnitroharmidin, untersucht von Fritzsche XCII, 335.
Brompikrin, untersucht von Stenhouse XCI, 308.
Brucin, über die Zersetzung desselben durch Salpetersäure, von Strecker XCI, 76.
Butyral, Mittheilung darüber von Limpricht XC, 111.
Butyrureïd, untersucht von Zinin XCII, 406.

C.

Cacaobutter, über die Bestandtheile derselben, von Specht und Göfsmann XC, 126.
Cäment, Analyse eines englischen von F. Pfaff LXXXIX, 218.
Calomel, über die Bereitung des-

selben auf nassem Wege, von Wöhler XC, 124.
Cantharіden, über die Margarinsäure im Fette derselben, von Göfsmann LXXXIX, 128.
Cautchouc-Kapseln, über die Anwendung vulkanisirter statt Korke, von Baumhauer XC, 15.
Caprons. Magnesia, untersucht von Wrightson XC, 46.
Caprylalkohol, Untersuchungen darüber von Bouis XCII, 395.
Caprylamin, untersucht v. Cahours XCII, 399; von Squire XCII, 400.
Chemie, theoretische: Beitrag zur Würdigung der Williamson'schen Alkohol- und Aethertheorie, von Wrightson XC, 36; kritische Bemerkung zu Williamson's Wasser-, Aether- und Säure-Theorie, von Kolbe XC, 46; über Wasser-, Aether- und Säuretheorie, von Gerhardt XCI, 198; über Kolbe's chemische Formeln, von Williamson XCI, 201; zur Theorie der Constitution organischer Verbindungen, von Will XCI, 257.
Chinidin, Einwirkung von Jodmethyl untersucht von Stahlschmidt XC, 221.
Chinin, Untersuchungen über die Constitution desselben von Strecker XCI, 155.
Chlor, Bestimmung desselben nach Streng XCII, 414; über das Verhalten gegen salpeters. Silberoxyd, von Weltzien XCI, 43.
Chlorazol, untersucht von Mühlhäuser XC, 175.
Chlorcyan, über die Einwirkung desselben auf die zusammengesetzten Ammoniake, von Cahours und Cloëz XC, 91.
Chloritoïd von Bregratten in Tyrol, untersucht von Kobell XC, 244.
Chlorkalk, Prüfung desselben nach Streng XCII, 413.
Chlornitroharmidin, untersucht von Fritzsche XCII, 330.
Chloroform, Mittheilung darüber von Wöhler XCI, 125; über einige neue Abkömmlinge desselben, von Williamson XCII, 346.
Chrom, über die Darstellung von metallischem auf galvanischem Wege, von Bunsen XCII, 248.
Chromsäure, Bestimmung derselben nach Streng XCII, 412.
Cinchonin, Einwirkung von Jodmethyl untersucht von Stahlschmidt XC, 219.
Codeïn, Einwirkung von Chlorjod untersucht von Brown XCII, 326.
Coniin, Untersuchungen über dasselbe und die Einwirkung des Jodäthyls von Planta und Kekulé LXXXIX, 129.
Cotarnin, Einwirkung des Jodäthyls untersucht von How XCII, 338.
Cresylhydrat, Mittheilung darüber von Williamson XCII, 319.
Cuminalkohol, Mittheilung darüber von Wöhler XC, 384; Untersuchungen darüber von Kraut XCII, 66.
Cumins. Methylsalicyl, untersucht von Gerhardt LXXXIX, 362.
Cumyl-Oenanthylat, untersucht von Malerba XCI, 103.
Cyanbenzoyl, Mittheilung darüber von Kolbe XC, 62.
Cyankalium, über die Reduction des Wismuths, des Bleis und des Zinns durch dasselbe, von H. Rose XCII, 415.
Cymen, untersucht von Völckel LXXXIX, 358.

D.

Dämpfe, über Spannkraft und Dichte von Dämpfen, von Regnault XCII, 196, von Plücker XCII, 209.
Diacetin, untersucht von Berthelot XCII, 308.
Diäthylconiin, untersucht v. Planta u. Kekulé LXXXIX, 146.
Diäthylin, untersucht von Berthelot XCII, 308.
Dichlorhydrin, untersucht von Berthelot XCII, 302.
Dijodocodeïn, untersucht von Brown XCII, 326.
Dinitrocymen, untersucht von Kraut XCII, 70.

E.

Eisenblausäure, über Verbindungen derselben mit Aethyl, von Buff XCI, 253.
Eisenchlorid, in galvanischen Ketten angewendet von Buff XCII, 117.
Eisenoxydul, Scheidung von Eisenoxyd nach Kobell XC, 244.
Eisenoxyd, Scheidung von Eisenoxydul nach Kobell XC, 244, von Thonerde nach Kobell XC, 251; salpetersaures untersucht von Hausmann LXXXIX, 109.
Elaylgas, vgl. Oelbildendes Gas.
Electricität: über die Electricitätserregung durch lebende Pflanzen, von Buff LXXXIX, 76; über Electricitätsentwicklung bei der Verdampfung, v. Buff LXXXIX, 203; über ein Galvanoscop von grofser Empfindlichkeit und über das electrische Leitungsvermögen der Flamme, von Buff XC, 1; über die electrische Leitungsfähigkeit des erhitzten Glases, von Buff XC, 257; galvanische Kette, in welche Eisenchlorid als Bestandtheil eingeht, von Buff XCII, 117; electrothermochemische Untersuchungen von Favre XCII, 190.
Elfenbein, Analyse von Fossilien, von Wicke XC, 100.
Essigsaure Thonerde, Untersuchungen von Crum LXXXIX, 156.

F.

Fäulnifs, über Filtration der Luft in Beziehung auf dieselbe, von Schröder u. Dusch LXXXIX, 232.
Fahlerze, Untersuchungen üb. solche von Sandmann LXXXIX, 364.
Ferridcyan, mafsanalytische Bestimmung desselben nach de Haen XC, 160, nach Lenfsen XCI, 240.
Ferrocyan, mafsanalytische Bestimmung desselben nach de Haen XC, 160.
Fetts. Kalk, über die Producte der trocknen Destillation, von Calvi XCI, 111.
Filtriren, vgl. Steinfilter.
Flamme, über das electrische Leitungsvermögen derselben, von Buff, XC, 1; Untersuchungen über die Flamme von Hilgard XCII, 129.
Fleischbrühe, über eine neue für Kranke, von Liebig XCI, 244.
Fluorverbindungen, Untersuchungen darüber von Fremy XCII, 246.
Fraxinin, untersucht von Stenhouse XCI, 255.

G.

Gährung, über Filtration der Luft in Beziehung auf dieselbe, von Schröder u. Dusch LXXXIX, 232.
Galvanoscop, über ein- von grofser Empfindlichkeit, von Buff XC, 1.
Gas: Gaslampen zum Gebrauch in chemischen Laboratorien, von Baumhauer XC, 21; über die Anwendung von Gas als Brennmaterial bei organischen Analysen von Hofmann XC, 235.
Gase, über die Wärmeentwicklung durch Gasabsorption, von Favre XCII, 194.
Gehirnsubstanz, Untersuchung darüber von Schlofsberger XC, 381.
Gerbsäure, Untersuchungen über die der Galläpfel, von Strecker XC, 328.
Gesteinsbildung, über v. Waltershausen's Theorie derselben, v. Bunsen LXXXIX, 90.
Glas, über die Entfärbung desselben durch Braunstein, von Liebig XC, 112; über die electrische Leitungsfähigkeit des erhitzten, von Buff XC, 257.
Glucoside, über zwei homologe, von Mayer XCII, 125.
Glycerin, über die Verbindungen desselben mit Säuren, von Berthelot XCII, 301; über die Einwirkung von Schwefelsalpetersäure, v. Williamson XCII, 305; über die Einwirkung des Jodphosphors, von Berthelot und Luca XCII, 306; über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure,

selben, von Uricoechea XCI, 369.
Myristinsäure, untersucht v. Heintz XCII, 292.

N.

Naphtalidam, Darstellung nach Béchamp XCII, 402.
Narcotin, Einwirkung des Jodäthyls untersucht von How XCII, 337.
Nerven, Untersuchungen darüber von Bibra XCI, 1.
Nickel, Bestimmung desselben nach Streng XCII, 414; ü. die Trennung desselben von Zink, von Wöhler LXXXIX, 376.
Nicotin, Einwirkung von Jodmethyl und Jodamyl untersucht von Stahlschmidt XC, 222.
Nitranilin, untersucht von Arppe XC, 147.
Nitrobenzol, über die Einwirkung v. Eisenoxydulsalzen n. Béchamp XCII, 401.
Nitroglycerin, Mittheilung darüber von Williamson XCII, 305.
Nitronaphtalin, über die Einwirkung v. Eisenoxydulsalzen n. Béchamp XCII, 401.
Nitroweinsäure, Untersuchungen über die davon sich ableitenden Verbindungen von Dessaignes LXXXIX, 339.

O.

Oel, ätherisches von Osmitopsis asteriscoïdes untersucht v. Gorup-Besanez LXXXIX, 214.
Oelbildendes Gas, Darstellung desselben nach Wöhler XCI, 127.
Oenanthylsäure, wasserfreie, untersucht von Malerba XCI, 102.
Oenanthylamid, untersucht von Malerba XCI, 103.
Optik: über die Berechnung der Axenwinkel zweiaxiger Krystalle von Zamminer XC, 90; Aenderung der Brechbarkeit des Lichts, Untersuchungen von Stokes XCII, 213; Brechungsexponenten mehrerer organischer Flüssigkeiten, von Delffs XCII, 277.
Osmitopsis asteriscoïdes, Untersuchung des ätherischen Oels v. Gorup-Besanez LXXXIX, 214.
Osteolith, Analyse des- von Amberg durch E. Schröder LXXXIX, 221.
Otobit, untersucht v. Uricoechea XCI, 370.
Oxalsäure, über die Verbindungen derselben mit den Oxyden des Zinns, von Hausmann und Löwenthal LXXXIX, 104; Untersuchung der Verbindungen mit Baryt und Strontian, von Wicke XC, 101.
Oxals. Methyloxyd, untersucht von Delffs XCII, 279.
Oxybenzoësäure, untersucht von Gerland XCI, 191.
Ozon, Untersuchungen darüber von Schönbein LXXXIX, 257.

P.

Palmitin, künstlich dargestellt von Berthelot XCII, 302.
Panaquilon, untersucht von Garrigues XC, 231.
Pancreassecret, Untersuchungen darüber von Schmidt XCII, 33.
Papaverin, Einwirkung des Jodäthyls untersucht von How XCII, 336.
Paraffin, Untersuchungen über künstliches und mineralisches, von Hofstädter XCI, 326.
Perspirator von Baumhauer XC, 19.
Pfeffer, japanischer, über einen neuen krystallinischen Bestandtheil desselben, von Stenhouse LXXXIX, 251.
Pflanzen: über das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen, von Herth LXXXIX, 334; über Electricitätserregung durch lebende Pflanzen, von Buff LXXXIX, 76.
Phenylverbindungen, über einige neue, von Williamson XCII, 316.
Phillygenin, untersucht von Bertagnini XCII, 111.

Phillyrin, untersucht von Bertagnini XCII, 109.
Phosphorigs. Aethyloxyd, Mittheilung über dasselbe v. Williamson XCII, 348.
Phosphorit, vgl. Osteolith.
Phosphoroxychlorid, über das Verhalten desselben zu Zinnchlorid, von Casselmann XCI, 241.
Phosphors. Aethyloxyd, untersucht von Clermont XCI, 376.
Photographie: Untersuchungen von Woods XCII, 221, von Spiller und Crookes XCII, 223, v. Nièpce de Saint-Victor XCII, 225, v. Becquerel XCII, 228.
Physetölsäure, untersucht von Hofstädter XCI, 182.
Pikramid, untersucht von Pisani XCII, 326.
Pikrinsäure, über die Einwirkung von Brom auf dieselbe, von Stenhouse XCI, 307; über neue Abkömmlinge derselben, von Pisani XCII, 326.
Pikrylchlorür, untersucht v. Pisani XCII, 326.
Platin, Schwefelcyanverbindungen desselben untersucht v. Buckton XCII, 280.
Pottwall, Untersuchung des Fettes des Kopfes, von Hofstädter XCI, 177.
Propionsäure, über eine eigenthümliche Bildungsweise und einige Salze derselben, von Strecker XCII, 80; propions. Salze, untersucht von Wrightson XC, 44.
Propylamin, über das Vorkommen desselben in den Blüthen von Crataegus oxyacantha, v. Wicke XCI, 121.
Propylen, untersucht von Berthelot u. Luca XCII, 309.
Proteïnverbindungen, über einige Zersetzungsproducte der s. g., von Mühlhäuser XC, 171.
Pyrophosphors. Aethyloxyd, untersucht von Clermont XCI, 375.
Pyrotartanil, untersucht v. Arppe XC, 139.
Pyrotartanilsäure, untersucht von Arppe XC, 141.
Pyrotartonitranil und Pyrotartonitranilsäure, untersucht v. Arppe XC, 145.
Pyrotartranil, untersucht von Biffi XCI, 105.
Pyrotartrimid, untersucht v. Biffi XCI, 105.
Pyroweinsäure, vgl. Brenzweinsäure.

Q.

Quecksilber, Bestimmung desselben nach Streng XCII, 414.
Quecksilberäthyl, untersucht von Strecker XCII, 75, von Dünhaupt XCII, 379.
Quecksilberchlorür vgl. Calomel.
Quecksilbermethyl, untersucht von Strecker XCII, 75.
Quercetin, untersucht von Rigaud XC, 294.
Quercitrin, Untersuchungen darüber von Rigaud XC, 283.

R.

Respirator von Stenhouse XC, 186.
Rückenmark, Untersuchungen darüber von Bibra XCI, 1.

S.

Säuren, über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer, von Kekulé XC, 309; Schmelzpunkt von Mischungen fetter, nach Heintz XCII, 295; über die Constitution der organischen vgl. Chemie, theoretische.
Salicylchlorür, untersucht v. Gerhardt LXXXIX, 363, v. Drion XCII, 314.
Salicylsaure Aetherarten, über die Constitution derselben von Gerhardt LXXXIX, 360.
Salicyls. Amyloxyd, untersucht von Drion XCII, 313.
Salicylverbindungen, Untersuchungen darüber von Gerhardt LXXXIX, 360, von Drion XCII, 312, von Cahours XCII, 315.
Salpetersäure, über die Bildung derselben im menschlichen Kör-

per aus Ammoniak, von Bence Jones XCII, 90.
Salpeters. Eisenoxyd untersucht von Hausmann LXXXIX, 109
Santonin, über die Zersetzung desselben durch Kali, von Banfi XCI, 113.
Saponin, untersucht von Bolley XC, 211; XCI, 117.
Sauerstoff, über die Bestimmung desselben in stickstofffreien Verbindungen, v. Baumhauer XC, 228; über die verschiedenen Zustände desselben, v. Schönbein LXXXIX, 257.
Schiefspulver, über die Analyse desselben, von Weltzien XC, 129.
Schwämme, über die darin enthaltene Säure, von Dessaignes LXXXIX, 120.
Schwammsäure, Untersuchungen darüber v. Dessaignes LXXXIX, 120.
Schwefel, über den Schmelzpunkt und die Umwandlungen desselben, von Brodie XCII, 236; über rothen und schwarzen Schwefel, von Magnus XCII, 238.
Schwefeläthyl, über die Einwirkung des Chlors auf dasselbe, nach Riche XCII, 358.
Schwefelcyankalium, Untersuchung des aus der Lösung desselben durch Chlor ausgeschiedenen Körpers, v. Völckel LXXXIX, 125.
Schwefelcyanmethyl, über die Einwirkung von Chlor auf dasselbe, nach Riche XCII, 357.
Schwefelcyanplatinverbindungen, untersucht von Buckton XCII, 280.
Schwefelkies, über seine Beziehungen zum Speerkies, v. Wöhler XC, 256.
Schwefelmethyl, über die Einwirkung von Chlor auf dasselbe, nach Riche XCII, 353.
Schwefelsäure, über die Prüfung auf Bleigehalt mittelst Salzsäure, von Bolley XCI, 113; über die Titrirung der gebundenen, von C. Mohr XC, 165; über die Zersetzung derselben durch Phosphorsuperchlorid, von Williamson XCII, 242.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung desselben nach Streng XCII, 415; Schwefelwasserstoff-Apparat von Baumhauer XC, 17.
Schwefelwismuth, Untersuchungen darüber von Schneider XCII, 273.
Schweflige Säure, Bestimmung derselben nach Streng XCII, 415.
Senegin, untersucht von Bolley XC, 211; XCI, 117.
Senföl-Schwefelwasserstoff, Untersuchung einiger Verbindungen desselben, von Will XCII, 59.
Soda, Analyse natürlicher ostindischer, v. L. Pfeiffer LXXXIX, 219.
Speerkies, über seine Beziehungen zum Schwefelkies, von Wöhler XC, 256.
Spirige Säure, über ein neues Vorkommen derselben, von Wicke XCI, 374.
Stannamyl und Verbindungen desselben, untersucht von Grimm XCII, 392.
Stearin, über den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des reinen, von Heintz XCII, 300; künstlich dargestelltes, von Berthelot XCII, 302.
Stearinsäure, über die Zusammensetzung derselben, von Pebal XCI, 138; über die Einwirkung der Salpetersäure, von Heintz XCII, 290; wasserfreie, untersucht von Malerba XCI, 104.
Steinfilter, beschrieben von Bolley XCI, 116.
Strychnin, Einwirkung von Jodäthyl und Chloramyl untersucht von How XCII, 338.
Sulfophenylanilid, untersucht von Biffi XCI, 107.

T.

Tartronsäure, untersucht von Dessaignes LXXXIX, 339.
Taurin, über künstliche Bildung desselben, von Strecker XCI, 97.

Theobromin, Darstellung nach Keller XCII, 71.
Thermochemische Untersuchungen vgl. bei Wärme.
Thiacetsäure, untersucht von Kekulé XC, 311.
Thialdin, über die Umwandlung desselben in Leucin, von Göfsmann XC, 184.
Thonerde, über essigsaure und andere Verbindungen derselben, von W. Crum LXXXIX, 156; Scheidung von Eisenoxyd nach Kobell XC, 251.
Thonerdehydrat, lösliches, untersucht von Crum LXXXIX, 168.
Thymin, untersucht von Gorup-Besanez LXXXIX, 117.
Thymusdrüse, über eine neue organische Basis darin, von Gorup-Besanez LXXXIX, 114.
Torf, Heizkraftbestimmung des von Seifenberg und Schleepern bei Riga, von Kersting XC, 150.
Triacetin, untersucht von Berthelot XCII, 302.
Tribenzoycin, untersucht von Berthelot XCII, 302.
Tributyrin, untersucht von Berthelot XCII, 302.
Triolein, untersucht von Berthelot XCII, 302.
Trivalerin, untersucht von Berthelot XCII, 302.

V.

Valeral, Mittheilung darüber von Limpricht XC, 111; Untersuchung desselben durch Parkinson XC, 114.
Valeraldin, untersucht v. Beifsenhirtz XC, 109.
Valerureïd, untersucht von Zinin XCII, 406.
Verbindungen, über die spec. Volume flüssiger, von Kopp XCII, 1; über Siedepunkte, spec. Gewichte u. Brechungsexponenten mehrerer organischer Flüssigkeiten, von Delffs XCII, 277.
Verdampfung, über Electricitätsentwicklung bei derselben, von Buff LXXXIX, 203.
Vitriole, über die Isomorphie derselben, von Weltzien XCI, 293.
Volume, specifische, über die flüssiger Verbindungen, von Kopp XCII, 1.

W.

Wärme, über die Wärmeentwicklung bei chemischen Processen, von Thomsen XCII, 178; electrothermochemische Untersuchungen von Favre XCII, 190; über die Wärmeentwicklung durch Gasabsorption, von Favre XCII, 194.
Wallrath, Untersuchungen über denselben von Heintz XCII, 291 u. 298.
Wasser, über das Krystallwasser in einigen Doppelsalzen, v. H. Rose XCII, 233; über den Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen XCII, 234.
Wasserstoffsuperoxyd, Mittheilung darüber von Wöhler XCI, 127.
Wein: Analyse verschiedener Rheinweine von Saenz Diez XC, 304.
Weinsäure, über die Producte der Destillation derselben, von Völkel LXXXIX, 57.
Wismuth, über die Reduction desselben durch Cyankalium, von H. Rose XCII, 415; über das Verhalten gegen Kupferoxydlösungen, v. Schneider XCII, 274.
Wismuthäthyle, untersucht von Dünhaupt XCII, 371.
Wolframs. Salze, Untersuchungen über dieselben von Lotz XCI, 49.

X.

Xanthoxylin, untersucht von Stenhouse LXXXIX, 251.

Z.

Zink, über die Trennung desselben vom Nickel, von Wöhler LXXXIX, 376.

Zinn, über die Reduction desselben durch Cyankalium, von H. Rose XCII, 416; Bestimmung desselben nach Streng XCII, 411; über die Verbindungen seiner Oxyde mit Oxalsäure, von Hauemann und Löwenthal LXXXIX, 104.

Zinnamyle, untersucht von Grimm XCII, 384.

Zinnchlorür, Prüfung desselben nach Streng XCII, 411.

Zucker: Verhalten verschiedener Zuckerarten gegen alkalische Kupfervitriollösung untersucht von Rigaud XC, 297.

Autorenregister.

A.

Alth, Beiträge zur Frage über den Isomorphismus homologer Verbindungen XCI, 170.

Arppe, über die Anilidverbindungen der Brenzweinsäure XC, 188.

B.

Banfi, über die Zersetzung des Santonins durch Kali XCI, 112.

Baumhauer, Beiträge zur practischen Chemie XC, 15.

—, Gaslampen zum Gebrauch in chemischen Laboratorien XC, 21.

—, vorläufige Notiz über die Bestimmung des Sauerstoffs in stickstofffreien Verbindungen XC, 228.

Béchamp, Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf Nitronaphtalin und Nitrobenzol XCII, 401.

Beckmann, über ein neues Harnstoffsalz XCI, 367.

Becquerel (E.), über Heliochromie XCII, 228.

Beifsenhirtz, Valeraldin, eine schwefelhaltige Base aus dem Valeralammoniak XC, 109.

Bensch, über das Verhalten des Basaltes unter Einwirkung des Wassers und der atmosphärischen Luft XCI, 234.

Bertagnini, über das Phillyrin XCII, 109.

Berthelot, über die Verbindungen des Glycerins mit Säuren XCII, 301.

—, über die Zersetzung des Bromäthyls durch Kali und Alkohol XCII, 351.

Berthelot u. Luca, über die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin XCII, 306.

—, über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Glycerin XCII, 311.

Bibra, über das Rückenmark und die Nerven XCI, 1.

Biffi, über Amidverbindungen der Pyroweinsäure XCI, 105.

Bolley, über das Saponin und Senegin XC, 211.

—, chemische Notizen XCI, 113.

—, Nachschrift zu der Untersuchung des Saponins und Senegins XCI, 117.

Bouis, über den Caprylalkohol XCII, 395.

—, über eine Klasse neuer metallhaltiger Radicale XCII, 398.

Breunlin, Beitrag zur Kenntnifs der Amyläthersäuren einiger mehrbasischen organischen Säuren XCI, 314.

Buckton, über Schwefelcyanverbindungen des Platins XCII, 280.

Buff (H.), über die Electricitätserregung durch lebende Pflanzen LXXXIX, 76.

—, über Electricitätsentwickelung bei der Verdampfung LXXXIX, 203.

—, über ein Galvanoscop von grofser Empfindlichkeit, und über das electrische Leitungsvermögen der Flamme XC, 1.

—, über die electrische Leitfähigkeit des erhitzten Glases XC, 257.

—, galvanische Kette, in welche Eisenchlorid als Bestandtheil eingeht XCII, 117.

Buff (H. L.), über einige Verbindungen der Eisenblausäure mit Aethyl XCI, 153.
Bunsen, über von Waltershausen's Theorie der Gesteinsbildung LXXXIX, 90.
—, über die Darstellung von Chrom auf galvanischem Wege XCII, 248.
—, über die Reduction des Aluminiums XCII, 253.
Brodie, über den Schmelzpunkt und die Umwandlungen des Schwefels XCII, 286.
Brown (J. F.), über Jodpyromekonsäure XCII, 321.

C.

Cahours, über Salicylverbindungen XCII, 315.
—, über das Caprylamin XCII, 399.
Cahours u. Cloëz, Untersuchungen über die Einwirkung des Chlorcyans auf die zusammengesetzten Ammoniake XC, 91.
Cahours u. Riche, über neue organische Radicale, welche Arsen enthalten XCII, 361.
Calvi, über die Producte der Destillation des fettsauren Kalks XCI, 110.
Cannizzaro, über den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol XC, 252; XCII, 113.
Casselmann, Untersuchung der in der Nähe von Regensburg vorkommenden Braunkohlen LXXXIX, 372.
—, chemische Untersuchung der Braunkohlen des Westerwaldes LXXXIX, 41 u. 181.
—, über das Phosphoroxychlorid XCI, 241.
Chiozza, vermischte chemische Mittheilungen XCI, 102.
Chiozza u. Gerhardt, vergl. Gerhardt und Chiozza.
Clermont, über pyrophosphorsaures u. phosphorsaures Aethyloxyd XCI, 375.
Cloëz u. Cahours, vgl. Cahours u. Cloëz.
Crookes u. Spiller, vgl. Spiller u. Crookes.
Crum (W.), über essigsaure und andere Verbindungen der Thonerde LXXXIX, 156.

D.

Debray, über das Beryllium XCII, 261.
Delffs, über Siedepunkte, spec. Gewichte und Brechungsexponenten mehrerer organischer Flüssigkeiten XCII, 277.
Dessaignes, über die in einigen Schwämmen enthaltene Säure LXXXIX, 120.
—, Untersuchungen über die von der Nitroweinsäure sich ableitenden Verbindungen LXXXIX, 339.
—, über einige von dem Kreatin sich ableitende Verbindungen XCII, 407.
Deville (H. Sainte-Claire), über die Verbindungen von Kohlensäure und Ammoniak XCII, 343.
—, über das Aluminium XCII, 253 u. 255.
Diez (Saenz-), Verhalten von Jodmethyl gegen Aldehyd-Ammoniak XC, 301
—, Untersuchung des hornartigen Auswuchses auf der Nase des Rhinoceros XC, 303.
—, Analyse verschiedener Rheinweine XC, 304.
Drevermann, über die Darstellung krystallisirter Mineralien auf nassem Wege nach einer allgemein anwendbaren Krystallisationsmethode LXXXIX, 11.
Drion, über Salicylverbindungen XCII, 313.
Dünhaupt, über Wismuthäthyl und Quecksilberäthyl XCII, 371.
Dusch u. Schröder, vergl. Schröder u. Dusch.

E.

Eifsfeldt, über das Kino XCII, 101.

F.

Favre, electrothermochemische Untersuchungen XCII, 190.
—, Wärmeentwicklung durch Gasabsorption XCII, 194.
Forchhammer, über künstliche Bildung von krystallisirtem Apatit XC, 77.
—, Nachtrag zu der Abhandlung über künstliche Bildung von Apatit XC, 322.
Frapoli, Untersuchungen über Mehl und Kleie XCI, 107.
Fremy, über die Fluorverbindungen XCII, 246.
Fritzsche, Untersuchungen über die Harmala-Alkaloïde XCII, 330.

G

Garrigues, über das Panaquilon, einen neuen Pflanzenstoff XC, 231.
Gerhardt, Untersuchungen über neue Salicylverbindungen LXXXIX, 360.
—, über Wasser-, Aether- und Säure-Theorie XCI, 198.
Gerhardt u. Chiozza, weitere Untersuchungen über die Amide XC, 103.
Gerland, über Benzaminsäure XCI, 185.
Göfsmann, über die Arachinsäure LXXXIX, 1.
—, über die Margarinsäure im Fette der Canthariden LXXXIX, 123.
—, neue Methode zur Darstellung der Benzoglycolsäure XC, 181.
—, Verwandlung des Thialdins in Leucin XC, 184.
—, über eine neue Bildungsweise des Aethylamins XCI, 122.
—, Beitrag zur Kenntnifs des Leucins XCI, 129.
Göfsmann u. Specht, vgl. Specht u. Göfsmann.
Gorup-Besanez, Notiz über eine neue organische Basis im Gewebe der Thymusdrüse LXXXIX, 114.
—, über das ätherische Oel von Osmitopsis asteriscoïdes LXXXIX, 214.
—, Mittheilungen aus dem Laboratorium LXXXIX, 218.
—, Untersuchung der Max-Marienquelle in der Langenau bei Geroldsgrün in Oberfranken LXXXIX, 225.
—, Untersuchung der Tornesiquelle zu Steben in Oberfranken LXXXIX, 229.
Grimm (A.), über das Jodamyl und dessen Einwirkung auf Zinnnatrium XCII, 388.

H.

de Haen, maſsanalytische Bestimmungsweise des Ferro- und Ferridcyans in ihren Verbindungen XC, 160.
—, einfache und genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers XCI, 237.
Harms, über Verbindungen der arsenigen Säure mit Jodkalium XCI, 371.
Hausmann (S.), über die Verbindungen des Eisenoxyds mit der Salpetersäure LXXXIX, 109.
—, über das Bleisesquioxyd XCI, 235.
Hausmann (S.) u. Löwenthal, über die Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden des Zinns LXXXIX, 104.
—, Analyse der Asche mehrerer im Handel vorkommender Gummiarten LXXXIX, 112.
Heintz, über die Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure XCII, 290.
—, über den Wallrath XCII, 291 u. 298.
—, über den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des reinen Stearins XCII, 300.
Herth, über das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen LXXXIX, 334.
Hilgard, Beitrag zur Kenntnifs der Lichtflamme XCII, 129.

Hofmann (A. W.), über die Anwendung von Gas als Brennmaterial bei organischen Analysen XC, 235.
Hofstädter, Untersuchung des Fettes des Kopfes des Pottwalls (Physeter makrocephalus) XCI, 177.
—, über künstliches und mineralisches Paraffin XCI, 326.
How, über die Einwirkung von Jodäthyl und Chloramyl auf Pflanzenbasen XCII, 336.

J.

Jones (Bence), über die Oxydation des Ammoniaks im menschlichen Körper XCII, 90.

K.

Kekulé, Notiz über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren XC, 309.
Kekulé u. Planta, vgl. Planta u. Kekulé.
Keller, über das wahre Theobromin XCII, 71.
—, über die Zusammensetzung der Grubengase von Bexbach XCII, 74.
Kersting, Heizkraftbestimmung des Torfes von Seifenberg und Schleepern bei Riga XC, 150.
—, Untersuchung der Schwefelquelle von Schöneck bei Segewold an der Aa in Liefland XC, 158.
Kobell, über Chloritoïd von Bregratten in Tyrol und Klinochlor von Markt Leugast im Bayreuthischen, und über die Scheidung von Eisenoxyd und Eisenoxydul bei diesen und ähnlichen Silicaten XC, 244.
—, über die Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd XC, 251.
Kolbe, kritische Bemerkungen zu Williamson's Wasser-, Aether- und Säuretheorie XC, 46.
—, Notiz über das Cyanbenzoyl XC, 62.
Kopp (H.), über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen XCII, 1.
Kraut, über den Cuminalkohol XCII, 66.

L.

Landolt, Untersuchungen über die Arsenäthyle LXXXIX, 301; XCII, 365.
Lenssen, directe volumetrische Bestimmung des Ferridcyans in seinen Verbindungen XCI, 240.
Liebig, über die Wirkung des Braunsteins als Entfärbungsmittels des Glases XC, 112.
—, eine neue Fleischbrühe für Kranke XCI, 244.
—, ein Mittel zur Verbesserung und Entsäuerung des Roggenbrodes (Hausbrods, Commisbrods) XCI, 246.
Limpricht u. List, vgl. List u. Limpricht.
List u. Limpricht, über das s. g. Benzoëoxyd und einige andere gepaarte Verbindungen XC, 190.
Löwenthal u. Hausmann, vgl. Hausmann u. Löwenthal.
Lotz, Untersuchungen über die wolframsauren Salze XCI, 49.
Luca u. Berthelot, vgl. Berthelot u. Luca.

M.

Magnus, über rothen und schwarzen Schwefel XCII, 238.
Malerba, über einige wasserfreie Säuren XCI, 102.
Mayer (W.), vorläufige Notiz über zwei homologe Glucoside XCII, 125.
Mohr (C.), Titrirung der gebundenen Schwefelsäure auf alkalimetrischem Wege XC, 165.
—, maſsanalytische Bestimmung des Kupfers XCII, 97.
Mühlhäuser, über einige Zersetzungsproducte der s. g. Proteïnverbindungen XC, 171.

N.

Natanson, über Substituirung der Aldehydradicale im Ammoniak XCII, 48.

Niépce de Saint Victor, photographische Untersuchungen XCII, 225.

P.

Parkinson, über die Darstellung und einige Verbindungen des Aldehyds der Valeriansäure XC, 114.

Pebal, über die Zusammensetzung der Stearinsäure XCI, 138.

Pisani, über neue Abkömmlinge der Pikrinsäure XCII, 326.

Planta u. Kekulé, Beiträge zur Kenntnifs einiger flüchtigen Basen LXXXIX, 129.

—, Analyse der Mineralquellen von St. Moritz im Ober-Engadin, Canton Graubündten XC, 316.

Plücker, über die Spannung der Dämpfe des reinen und des wässerigen Alkohols XCII, 209.

R.

Regnault, über Spannkraft und Dichte von Dämpfen XCII, 196.

Reynoso, Aetherbildung durch Jodquecksilber XCII, 350.

Riche, über chlorhaltige Abkömmlinge des Schwefelmethyls und Schwefeläthyls XCII, 353.

Riche u. Cahours, vgl. Cahours u. Riche.

Rigaud, über das Quercitrin XC, 283.

—, über den Milchzucker, Traubenzucker und Quercitronzucker in ihrem Verhalten gegen alkalische Kupfervitriollösung XC, 297.

Röthe, Aschenanalysen der Ajuga reptans L. von verschiedenem Boden XC, 255.

Roscoe u. Schönfeld, vgl. Schönfeld u. Roscoe.

Rose (H.), über das Krystallwasser in einigen Doppelsalzen XCII, 238.

—, über den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen XCII, 234.

Rose (H.), über die Reduction des Wismuths, des Bleis und des Zinns aus den Verbindungen dieser Metalle durch Cyankalium XCII, 415.

S.

Sandmann, Untersuchung einiger Fahlerze und eines manganhaltigen Bleiglanzes LXXXIX, 364.

Schenck, Analyse des Kupferwismuths XCI, 232.

Schlofsberger. Hippursäure in den Hautschuppen bei Ichthyose XC, 378.

—, weitere Mittheilungen über die chemische Beschaffenheit der Gehirnsubstanz XC, 381.

Schmidt (C.), über das Pancreassecret XCII, 33.

—, über die Constitution des menschlichen Magensaftes XCII, 42.

Schneider (R.), über Schwefelwismuth XCII, 273.

—, über das Verhalten von Kupferoxydlösungen gegen metallisches Wismuth XCII, 274.

Schönbein, über verschiedene Zustände des Sauerstoffs LXXXIX, 257.

Schönfeld u. Roscoe, Notiz über die Zusammensetzung einiger Gneise XCI, 302.

Schröder (H.) u. v. Dusch, über Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulnifs und Gährung LXXXIX, 232.

Sicherer, über die Bildung von Indigo im menschlichen Organismus XC, 120.

Specht u. Göfsmann, über die Bestandtheile der Cacaobutter XC, 126.

Spiller u. Crookes, photographische Untersuchungen XCII, 223.

Squire, über das Caprylamin XCII, 400.

Stahlschmidt, Untersuchung über einige methylirte organische Basen XC, 218.

Stenhouse, über die getrockneten Kaffeeblätter von Sumatra LXXXIX, 244.
—, über das Xanthoxylin, einen neuen krystallinischen Bestandtheil des japanischen Pfeffers, der Frucht von Xanthoxylum piperitum LXXXIX, 251.
—, Untersuchung der krystallinischen Ausscheidung, welche sich in Bittermandelöl bildet LXXXIX, 253.
—, über die entfärbenden und desinficirenden Eigenschaften der Holzkohle, nebst Beschreibung eines Kohlerespirators zur Reinigung der Luft durch Filtration XC, 186.
—, über das s. g. Fraxinin XCI, 255.
—, über die Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure XCI, 307.
Stokes, über Aenderung der Brechbarkeit des Lichtes XCII, 213.
Strecker (A.), Untersuchung der Galläpfelgerbsäure XC, 328.
—, über die Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure XCI, 76.
—, künstliche Bildung von Taurin XCI, 97.
—, Untersuchungen über die Constitution des Chinins XCI, 155.
—, über einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper XCI, 349.
—, über einige neue Verbindungen der Milchsäure XCI, 352.
—, über einige Verbindungen von Hydrargyräthyl und Hydrargyromethyl XCII, 75.
—, über eine eigenthümliche Bildungsweise der Propionsäure und einige Salze derselben XCII, 80.
Streng, über eine allgemein anwendbare maßanalytische Bestimmungsmethode XCII, 411.
Struve (H.), über Verbindungen der Molybdänsäure XCII, 266.

T.

Thomsen, thermochemische Untersuchungen XCII, 178.
Tobler, Analyse des Brevicits (Mesols) XCI, 229.
—, Analyse des Augits XCI, 230.

U.

Uricoechea, Analyse der Meteoreisen von Toluca und vom Cap der guten Hoffnung XCI, 249.
—, über das Fett der Myristica Otoba und einen darin enthaltenen neuen Körper XCI, 369.

V.

Virchow, über ein eigenthümliches Verhalten albuminöser Substanzen bei Zusatz von Salzen XCI, 334.
Völckel, über die Producte der Destillation der Weinsäure LXXXIX, 57.
—, über die Zusammensetzung des gelben Körpers, der durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Schwefelcyankalium entsteht, LXXXIX, 125.
—, über den hydraulischen Kalk von Günsberg bei Solothurn LXXXIX, 127.
—, über die Producte der Destillation des Guajakharzes LXXXIX, 345.
—, über das Cynen LXXXIX, 358.

W.

Weeren, Untersuchungen über die Beryllerde XCII, 262.
Weltzien, über die Bohnerze von Kandern XC, 123.
—, Analyse des Schießpulvers XC, 129.
—, über die Superjodide der zusammengesetzten Ammoniumoleküle XCI, 33.
—, Verhalten des Jods und Chlors gegen salpetersaures Silberoxyd XCI, 43.
—, Analysen von Mineralien des Großherzogthums Baden XCI, 229.
—, über die Isomorphie der Vitriole XCI, 293.

Wicke, über das Vorkommen von Aconitsäure in Delphinium Consolida (Rittersporn) XC, 98.
—, Analyse von fossilem Elfenbein XC, 100.
—, über oxalsaure Salze von Baryt und Strontian XC, 101.
—, über das Vorkommen von Propylamin in den Blüthen von Crataegus oxyacantha XCI, 121.
—, über ein neues Vorkommen der spirigen Säure XCI, 374.
Will, zur Theorie der Constitution organischer Verbindungen XCI, 257.
—, Untersuchung einiger Verbindungen des Senföl-Schwefelwasserstoffs XCII, 59.
Williamson, über Kolbe's chemische Formeln XCI, 201.
—, über die Zersetzung der Schwefelsäure durch Phosphorsuperchlorid XCII, 242.
—, über Nitroglycerin XCII, 305.
—, über einige neue Phenylverbindungen XCII, 316.
—, über die Constitution des Steinkohlentheer-Kreosots XCII, 319.
—, über einige neue Abkömmlinge des Chloroforms XCII, 346.
—, über phosphorigs. Aethyloxyd XCII, 348.
Wöhler, quantitative Trennung von Nickel und Zink LXXXIX, 376.
Wöhler, über die Bereitung des Calomels auf nassem Wege XC, 124.
—, Bemerkung über Schwefelkies und Speerkies XC, 256.
—, vortheilhafte Bereitungsweise des Bleisuperoxyds XC, 383.
—, Notiz über den Cuminalkohol XC, 384.
—, Beobachtung über das Chloroform XCI, 125.
—, Bereitungsweise des ölbildenden Gases XCI, 127.
—, Beobachtung über das Wasserstoffsuperoxyd XCI, 127.
Woods, photographische Untersuchungen XCII, 221.
Wrightson, ein Beitrag zur Würdigung der Williamson'schen Alkohol- und Aethertheorie XC, 36.

Z.

Zamminer, über die Berechnung der Axenwinkel zweiaxiger Krystalle XC, 90.
Zinin, über Anisaminsäure XCII, 327.
—, über die copulirten Harnstoffe XCII, 403.
Zwenger, über das Aesculin XC, 63.
—, über krystallisirtes mangansaures Kali XCI, 46.

Berichtigungen.

Bd. LXXXIX, Z. 11 v. oben lies $\frac{3\,O\frac{1}{2}}{2}$ statt $\frac{3\,O\infty}{2}$.

Bd. XCI, S. 122 soll die Ueberschrift heifsen: Ueber eine neue Bildungsweise des Aethylamins.

Bd. XCI, S. 129, Z. 8 v. unten lies „Destillation des Horns“ statt „Destillation des Harns.“

Bd. XCI, S. 138, Z. 7 v. oben lies $C^{12}H^{13}NO^4 + 4\,O = C^{10}H^9N + 2\,CO^2 + 4\,HO$.

Bd. XCI, S. 230, Z. 7 v. unten ist zuzufügen: analysirt von E. Tobler.

Ausgegeben den 1. Mai 1855.

Druck von Wilhelm Keller in Gieſsen.